

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – *CAMPUS* CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA NA
INTERAÇÃO E TRANSPORTE DE ALACLOR NO SOLO**

TATIANE CRISTINA DAL BOSCO

CASCAVEL – Paraná - Brasil
Agosto - 2011

TATIANE CRISTINA DAL BOSCO

**MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA NA
INTERAÇÃO E TRANSPORTE DE ALACLOR NO SOLO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof^o Dr. Silvio César Sampaio.

**CASCADEL – Paraná - Brasil
Agosto - 2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central do Campus de Cascavel – Unioeste
Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

D138m Dal Bosco, Tatiane Cristina
Matéria orgânica proveniente de água residuária de suinocultura na interação e transporte de alaclor no solo/ Tatiane Cristina Dal Bosco— Cascavel, PR: UNIOESTE, 2011.
119 f. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia.

1. Isotermas de *Freundlich*. 2. Deslocamento miscível. 3. Fracionamento de substâncias húmicas. 4. Espectroscopia de infravermelho. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21ed. 631.86

TATIANE CRISTINA DAL BOSCO

**MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA NA
INTERAÇÃO E TRANSPORTE DE ALACLOR NO SOLO**

Tese apresentada à seguinte banca examinadora, em cumprimento parcial aos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus Cascavel*.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE – Cascavel/PR

Prof. Dr. André Maciel Netto
Departamento de Energia Nuclear, UFPE – Recife/PE

Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa
Departamento de Tecnologia Rural, UFRPE – Recife/PE

Prof. Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE – Cascavel/PR

Prof. Dra. Silvia Renata Machado Coelho
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE – Cascavel/PR

Prof. Dra. Simone Damasceno Gomes
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE – Cascavel/PR

Cascavel, agosto de 2011

BIOGRAFIA

Tatiane Cristina Dal Bosco nasceu em 24 de abril de 1984, na cidade de Toledo, Paraná, Brasil e cursou Tecnologia Ambiental no Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET/PR, *campus* Medianeira, durante os anos de 2002 a 2005. Ingressou no Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), *campus* Cascavel, no segundo semestre de 2005 como aluna especial e, em 2006, como aluna regular do mestrado na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, sob a orientação do Professor Dr. Silvio César Sampaio, tendo bolsa de estudos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Concluiu o mestrado em dezembro de 2007 com a dissertação intitulada “Poluição difusa decorrente do uso de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja sob condições de chuva simulada”. Cursou o Programa Especial de Formação Pedagógica ofertado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Medianeira, durante os anos de 2007 e 2008, obtendo o título de Licenciatura Plena na área de Química. Em 2008 reingressou no PGEAGRI para a realização do doutorado na área de concentração de recursos hídricos e saneamento ambiental, orientada pelo Professor Dr. Silvio César Sampaio.

Suas experiências profissionais atreladas à área ambiental são: responsável pela área técnica de empresa de coleta de resíduos sólidos urbanos da cidade de Toledo/PR (2005) e professora substituta do curso de Tecnologia em Gerenciamento e Gestão Ambiental na UTFPR, *campus* Medianeira (2008). Desde 2009 atua como professora na UTFPR, *campus* Londrina, na carreira de Ensino Básico, Técnico e Tecnológico.

“Se tu estás verdadeiramente comprometido com tua meta, o universo inteiro conspira a teu favor para que apareçam os instrumentos e pessoas que te permitirão logr -la”.

(Goethe)

À minha mãe, Leonita, ao meu pai, Amélio (*in memoriam*), e à minha irmã, Cristiane, pelo amor, apoio em minhas escolhas, incentivo durante toda a minha vida, compreensão em minhas ausências e por serem meu exemplo de dedicação, seriedade e comprometimento.

Ao Roger, meu namorado, pela fiel parceria, compreensão nas muitas ausências, pelo apoio incondicional e pelo sonho conjunto.

DEDICO e OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

Início este agradecimento destacando que esta tese não teria se tornado realidade se eu não tivesse contado com grandes parceiros. Alguns são “anjos” de longa data. Outros são “anjos” na forma de amigos apresentados por Deus ao longo deste percurso. A todos vocês aqui mencionados e àqueles que de alguma forma colaboraram, o meu mais sincero agradecimento.

A Deus agradeço a vida, saúde, proteção, os caminhos apontados ao longo de tantos desafios e por ter colocado em meu caminho pessoas especiais.

À UNIOESTE, *campus* Cascavel, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, por me oportunizar a realização desta etapa da formação acadêmica.

À equipe da UTFPR, *campus* Londrina, pela compreensão, pelo apoio e incentivo para a realização do doutorado.

Ao Professor Dr. Silvio César Sampaio pela orientação, compreensão, incentivo, aprendizado proporcionado e, acima de tudo, pela confiança.

A todos os Professores do PGEAGRI pela transposição dos conhecimentos durante o período de realização dos créditos.

À Professora Dra. Silvia Renata Machado Coelho pela confiança e por me mostrar que eu seria capaz. Agradeço o apoio incondicional, os ensinamentos, a paciência e a amizade.

Às Professoras Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa e Simone Damasceno Gomes pelas importantes contribuições no Exame de Qualificação e por terem aberto as portas de seus laboratórios para que esta pesquisa pudesse acontecer. Obrigada pelos ensinamentos de todos os dias e pela confiança depositada.

Aos Professores Dr. Marcus Metri Corrêa e Dr. André Maciel Netto pela colaboração na análise dos dados e por terem atendido prontamente a todas as dúvidas. Agradeço a ajuda, a atenção e o aprendizado proporcionado.

Ao Professor Dr. Marcos Hiroiuki Kunita pelo treinamento no Infravermelho e ensinamentos, pela atenção, paciência e motivação a cada email respondido.

À Professora Dra. Fabiana Gisele da Silva Pinto pela colaboração na utilização da centrífuga de seu laboratório e à sua orientanda, Eliane, pela atenção dispensada.

À minha amiga Natássia Jersak Cosmann pela dedicação, por ter “vestido a camisa” do projeto, pela paciência, a persistência, a companhia, as descobertas conjuntas, pelos momentos de alegria e por tantas vezes em que você disse: “Calma, Tati, vai dar certo!”. Natássia: sem você, não teria sido possível cumprir os prazos, vencer os desafios e simplesmente sorrir ao encerramento das jornadas. Muito obrigada!

À Tábata, à Liziane e à Vanessa agradeço a ajuda na condução do experimento, o esforço e o aprendizado proporcionado. Sem vocês, teria sido muito difícil.

À Embrapa Soja (Londrina), em especial ao Sr. Fábio Ortiz, pela oportunidade de utilização de equipamentos e compreensão quando a programação realizada não foi possível de ser executada e à Embrapa Instrumentação Agropecuária (São Carlos), em especial ao Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva, por ter aberto as portas da instituição para que eu aprendesse sobre a técnica do Infravermelho.

À Lílian Fernanda de Almeida Martelli pela atenção, a experiência compartilhada e a recepção em São Carlos.

À Morgana Suszek Gonçalves e à Professora Thalita Grando Rauen agradeço as importantes contribuições no início da pesquisa e no Exame de Qualificação.

Ao Edison, pela confiança depositada e constante disposição em colaborar.

Ao Sr. João Henges, responsável pela Fazenda Experimental da PUC-PR, *campus* Toledo, agradeço pela colaboração na coleta de solo, pelo apoio, amizade e boas energias.

À UNITOM, pela doação de mais de 2000 frascos de vidro, que foram higienizados e preparados para o armazenamento das amostras.

À secretária do PGEAGRI, Vera Celita Schmidt, pela constante disposição em ajudar e sanar as dúvidas.

A todos os colegas do PGEAGRI pelos momentos compartilhados, em especial aqueles que ajudaram em alguma etapa do trabalho: Shaiane, Lisdeferson, Fábio, Jefferson, Guerra, Vanderleia, Wagner, Dilcemara e Ana Maria. Meu respeito e meu agradecimento.

Aos colegas Maykon, Larissa Kummer, Euro, Gi e Dona Val por tornarem minha estada em Cascavel mais alegre e aconchegante.

Ao amigo Dércio, pelo exemplo de persistência e colaboração. Seu entusiasmo, otimismo e sorriso no rosto cansado foram agentes motivantes em muitos dias de trabalho.

Aos meus amigos e colegas da UTFPR pelo apoio, torcida e por terem colaborado em muitos momentos com o alcance deste objetivo.

Às minhas amigas Lígia Flávia Batista, Mirian Maretti, Cristiane Kreutz, Adriana Smanhotto e Maritane Prior pelo apoio e companhia constantes, mesmo que à distância.

Ao Marcelo H. Anami, que foi meu professor e hoje amigo, colega de trabalho, pela colaboração, as dúvidas sanadas e os vários materiais disponibilizados para estudo.

À minha mãe, ao meu pai e minha irmã, a quem devo tudo que sou. Mãe, obrigada por sua presença iluminada que tanto me acalma, me enche de ternura, de esperança, de coragem. Você é meu exemplo e sem seu apoio, não teria chego até aqui. Cris e Chico, obrigada pelo apoio e por terem gerado a grande alegria da família, a pequena e amada Cecília, sobrinha iluminada que muito me motivou a chegar ao fim desta jornada.

Ao Roger Nabeyama Michels, meu namorado, por ter vivido comigo este momento tão importante da minha vida. Seu amor foi expresso na forma de compreensão, companhia, colaboração e apoio incondicional.

A toda a minha família pelas orações, apoio e torcida. Muito obrigada!

MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA NA INTERAÇÃO E TRANSPORTE DE ALACLOR NO SOLO

RESUMO

A aplicação de água residuária de suinocultura ao solo como reúso de água na agricultura resulta na adição de matéria orgânica total e dissolvida, que interferem na dinâmica dos pesticidas no solo. Objetivou-se avaliar o efeito da aplicação de matéria orgânica total e dissolvida proveniente de dois sistemas de tratamento de água residuária de suinocultura, biodigestor e esterqueira, na adsorção, dessorção, lixiviação e formação de resíduos ligados de alaclor no solo. O método do equilíbrio foi utilizado para o teste de adsorção e dessorção e os resultados foram apresentados em isotermas de *Freundlich*. A avaliação do deslocamento miscível do alaclor no solo tratado com matéria orgânica total e dissolvida foi realizada por ensaios em colunas de solo deformado, monitorando-se a concentração de alaclor no lixiviado, teor de carbono orgânico total e pH. Realizou-se a extração e quantificação dos resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados do solo. Na sequência, fez-se o fracionamento químico das substâncias húmicas em extratos contendo matéria orgânica de baixo peso molecular, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, que foram caracterizados por espectroscopia infravermelha e pela concentração de carbono orgânico total. A adição de água residuária de suinocultura promoveu maior adsorção e dessorção do alaclor comparado ao Controle. A matéria orgânica dissolvida promoveu menor adsorção de alaclor ao solo comparada à total, resultando em maior lixiviação. A matéria orgânica dissolvida não apresentou resíduos dessorvíveis, apenas extraíveis. A maior quantidade de carbono orgânico total esteve presente na matéria orgânica de baixo peso molecular, caracterizada espectroscopicamente, pela presença de ânions carboxilatos, importantes no processo de adsorção. A matéria orgânica total contribuiu com o surgimento de novos sítios de sorção na coluna de solo e os sólidos presentes em sua composição bloquearam a passagem do pesticida, resultando em menores perdas de alaclor por lixiviação. A matéria orgânica dissolvida interagiu com o alaclor e/ou competiu com os sítios sortivos do solo, promovendo maiores perdas deste herbicida por lixiviação.

Palavras-chave: isotermas de *Freundlich*, deslocamento miscível, fracionamento de substâncias húmicas, espectroscopia de infravermelho.

ORGANIC MATTER FROM SWINE WASTEWATER IN THE INTERACTION AND TRANSPORT OF ALACHLOR IN SOIL

ABSTRACT

Swine wastewater application into soil to reuse water on cropping provides the addition of total and dissolved organic matter to soil, which interferes in the dynamics of pesticides in soil. This study aims at evaluating the effects of total and dissolved organic matter application from two systems of swine wastewater, biodigestor and lagoon treatments, in alachlor sorption, desorption, leaching and formation of bound residues into soil. The batch method was used to test sorption and desorption and the results were presented in *Freundlich* isotherms. The evaluation of miscible displacement of alachlor, in soil treated with total and dissolved organic matter, was performed by disturbed soil columns, by monitoring the concentration of alachlor in leachate, total organic carbon and pH. Extraction and quantification of desorption, extractable and bound residues were carried out. After that, it was registered the chemical fractionation of humic substances in extracts containing organic matter of low molecular weight, humic acids and fulvic acids, which were characterized by infrared spectroscopy and total organic carbon concentration. The swine wastewater addition promoted greater sorption and desorption of alachlor compared to Control. The dissolved organic matter promoted less sorption of alachlor in soil when compared to total organic matter, resulting in an increased leaching of alachlor. The dissolved organic matter did not show desorption residues, only extractable ones. The highest amount of total organic carbon was in organic matter of low molecular weight, spectroscopically characterized, by the presence of carboxylate anions, which are important in sorption process. The total organic matter has contributed to the emergence of new sorption sites in soil column and the solids present in its composition blocked the movement of pesticide, resulting in lower leaching of alachlor. The dissolved organic matter interacted with alachlor and / or competed with the sorption sites of soil, promoting greater losses by leaching of this herbicide.

Keywords: *Freundlich* isotherms, miscible displacement, fractionation of humic substances, infrared spectroscopy.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Reúso de água na agricultura.....	4
3.2 Água residuária de suinocultura.....	6
3.3 Tecnologias empregadas no gerenciamento de águas residuárias de suinocultura.....	9
3.4 Uso de pesticidas na agricultura.....	11
3.5 Alaclor.....	13
3.6 Comportamento de pesticidas no solo.....	17
3.6.1 Adsorção e dessorção.....	19
3.6.2 Lixiviação.....	22
3.6.3 Degradação.....	27
3.6.4 Volatilização.....	29
3.6.5 Formação de resíduos ligados.....	30
3.6.6 Escoamento superficial.....	31
3.7 Efeitos da matéria orgânica na adsorção, dessorção e lixiviação de herbicidas no solo.....	32
3.7.1 Matéria orgânica dissolvida.....	35
3.7.2 Espectroscopia infravermelha na compreensão da dinâmica de pesticidas e matéria orgânica no solo.....	38
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4.1 Tratamentos.....	42
4.2 Coleta das águas residuárias de suinocultura e extração da matéria orgânica dissolvida.....	42
4.3 Coleta do solo.....	44
4.4 Caracterização das águas residuárias de suinocultura e do solo usando a técnica do Infravermelho.....	44
4.5 Herbicida e respectivo método analítico de detecção.....	45
4.6 Ensaio de adsorção e dessorção.....	45

4.7	Ensaio de lixiviação.....	49
4.8	Extração e quantificação de resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados do solo.....	53
4.9	Fracionamento químico das substâncias húmicas.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1	Caracterização do solo e das águas residuárias de suinocultura.....	58
5.2	Adsorção e dessorção do alaclor no solo.....	63
5.3	Lixiviação do alaclor sob o efeito das águas residuárias de suinocultura.....	72
5.4	Resíduos dessorvíveis, extraíveis, ligados e dissipação de alaclor....	86
5.5	Características dos extratos do fracionamento da matéria orgânica...	88
5.6	Discussão transversal.....	93
6	CONCLUSÕES.....	96
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produção de suínos e água residuária de suinocultura no período de um ano (2007/2008) em Toledo-PR.....	6
Tabela 2	Projeção de uso e ocupação do solo para o verão e o inverno de 2010 em Toledo-PR.....	8
Tabela 3	Doses de alaclor recomendadas de acordo com o tipo de solo.....	14
Tabela 4	Características físicas das colunas de solo de acordo com os tratamentos.....	50
Tabela 5	Características granulométricas e físicas do solo de mata coletado na Fazenda Experimental da PUCPR, <i>campus</i> de Toledo, em junho de 2010.....	58
Tabela 6	Características químicas do solo de mata coletado na Fazenda Experimental da PUCPR, <i>campus</i> de Toledo, em junho de 2010.....	58
Tabela 7	Caracterização das águas residuárias de suinocultura.....	61
Tabela 8	Parâmetros do teste de adsorção e dessorção obtidos a partir da equação de <i>Freundlich</i> em Latossolo Vermelho distroférico sob a adição de matéria orgânica total e dissolvida.....	64
Tabela 9	Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das isotermas de adsorção.....	67
Tabela 10	Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das isotermas de dessorção.....	70
Tabela 11	Parâmetros hidrodispersivos determinados e ajustados pelo modelo CDE de dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível do alaclor em colunas de solo na ausência e presença de água residuária de suinocultura.....	74
Tabela 12	Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares da parte inicial das curvas de eluição do alaclor.....	79
Tabela 13	Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das curvas de eluição do alaclor, a partir do pico de concentração até seis volumes de poros.....	80
Tabela 14	Correlação de Pearson para alaclor, COT e pH nos lixiviados.....	81
Tabela 15	Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das curvas de eluição do alaclor com o carbono orgânico total, a partir do pico de concentração até seis volume de poros.....	84
Tabela 16	Balanço de massa do alaclor na coluna de solo.....	87
Tabela 17	Resíduos extraíveis em função dos solventes utilizados.....	87

Tabela 18	Carbono orgânico total das frações da matéria orgânica oriundas dos resíduos ligados na coluna de solo.....	89
Tabela 19	Resumo dos resultados dos ensaios realizados, codificados, sendo 1 o maior e 5 o menor valor observado.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura molecular do alaclor.....	13
Figura 2	Processos e fatores que afetam o comportamento de pesticidas no solo.....	18
Figura 3	Esquema representativo do ponto de coleta da água residuária de suinocultura na propriedade que dispõe de Biossistema Integrado (a) e na propriedade que dispõe de esterqueiras (b) para o gerenciamento dos dejetos.....	43
Figura 4	Tratamentos e concentrações de alaclor utilizados no teste de adsorção e dessorção (em triplicata).....	46
Figura 5	Esquema representativo das etapas realizadas no teste de adsorção e dessorção.....	47
Figura 6	Esquema experimental utilizado nos ensaios de lixiviação.....	51
Figura 7	Esquema das etapas realizadas durante o ensaio de lixiviação.....	51
Figura 8	Esquema das etapas da extração de resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados do solo.....	55
Figura 9	Esquema das etapas do fracionamento químico de substâncias húmicas para a identificação do teor de alaclor nas diferentes frações...	57
Figura 10	Espectros de FTIR do solo de mata (A) e de agricultura (B).....	59
Figura 11	Aspecto visual das águas residuárias de suinocultura.....	61
Figura 12	Espectros de FTIR das águas residuárias de suinocultura tratadas em biodigestor (A e B) e esterqueira (C e D).....	62
Figura 13	Isotermas de adsorção segundo o modelo linearizado de <i>Freundlich</i> para os tratamentos com matéria orgânica total (MOT) e dissolvida (MOD) provenientes de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor (a) e esterqueira (b).....	64
Figura 14	Isotermas de adsorção (a) e de dessorção (b) não linearizadas.....	68
Figura 15	Isotermas de dessorção segundo o modelo linearizado de <i>Freundlich</i> para os tratamentos com matéria orgânica total (MOT) e dissolvida (MOD) provenientes de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor (a) e esterqueira (b).....	68
Figura 16	Espectros de FTIR do alaclor e do solo após o ensaio de adsorção e dessorção.....	71
Figura 17	Curvas de eluição do alaclor na presença de matéria orgânica total (MOT) e dissolvida (MOD) proveniente de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor (a) e esterqueira (b).....	72

Figura 18	Comparação das curvas de eluição do alaclor sob o efeito das águas residuárias de suinocultura de biodigestor e esterqueira, de acordo com a forma da matéria orgânica: (a) matéria orgânica total (MOT) e (b) matéria orgânica dissolvida (MOD).....	73
Figura 19	Curvas de eluição (observada e simulada) do alaclor em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho distroférico tratado com água residuária de suinocultura na forma total (MOT) e dissolvida (MOD) proveniente de biodigestor (B) e esterqueira (E).....	75
Figura 20	Espectros de FTIR do alaclor e das águas residuárias de suinocultura liofilizadas.....	78
Figura 21	Carbono orgânico total nos lixiviados dos tratamentos MOD-B, MOT-B, MOD-E, MOT-E e Controle.....	82
Figura 22	Espectros de FTIR dos solos das colunas após o ensaio de lixiviação.....	83
Figura 23	pH dos lixiviados do Controle, MOD-B, MOT-B, MOD-E e MOT-E.....	85
Figura 24	Espectros de FTIR do extrato contendo MOBPM extraído do solo das colunas após o ensaio de lixiviação.....	91
Figura 25	Espectros de FTIR dos extratos ácidos contendo os AF do solo após o ensaio de lixiviação.....	92
Figura 26	Espectros de FTIR dos extratos básicos contendo os AH do solo após o ensaio de lixiviação.....	93

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

α	- Porosidade
λ	- Dispersividade
ω	- Coeficiente da cinética de primeira ordem
ρ	- Densidade do solo
ρ_s	- Densidade de partículas
θ	- Umidade volumétrica do solo
$\mu\text{g L}^{-1}$	- Micrograma por litro
μL	- Microlitro
μm	- Micrômetro
2,4,5-T	- Ácido 2,4,5 – triclorofenoxiacético
2,4-D	- 2,4-diclorofenoxiacético
a	- Coeficiente linear
AF	- Ácido Fúlvico
AH	- Ácido Húmico
Al	- Alumínio
ARS	- Água Residuária de Suinocultura
ARSs	- Águas Residuárias de Suinocultura
ATR	- Attenuated Total Reflection
B	- Boro
b	- Coeficiente angular
Bj	- Solo acidificado
C	- Concentração do pesticida na fase líquida do solo
C_0	- Concentração inicial
Ca	- Cálcio
CaCl_2	- Cloreto de Cálcio
CDE	- Modelo convecção-dispersão
C_e	- Concentração de alaclor em equilíbrio
C.E.	- Condutividade Elétrica
C_{e_d}	- Concentração de alaclor em equilíbrio na dessorção
CGAR	- Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
C_i	- Concentração inicial adicionada
CLAE	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
cm	- Centímetro
CO_2	- Dióxido de carbono
COT	- Carbono Orgânico Total

Cs	- Concentração sorvida
Cs _d	- Concentração sorvida após a dessorção
CTC	- Capacidade de Troca de Cátions
Cu	- Cobre
D	- Coeficiente de dispersão hidrodinâmica
DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDT	- Diclorodifeniltricloreto
DOM	- Dissolved Organic Matter
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
e	- Sítios de equilíbrio
EM	- Espectrometria de Massa
f	- Fração de sítios trocáveis que estão sempre em equilíbrio
Fe	- Ferro
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
g	- Força gravitacional
g cm ⁻³	- Grama por centímetro cúbico
GMd	- Gleissolo Melânico distrófico
Gs	- Massa específica aparente seca do solo
GUS	- Índice empírico adimensional
H	- Índice de histerese
H ₂ O	- Água
HCl	- Ácido clorídrico
HU	- Humina
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	- Espectroscopia infravermelha
k	- Cinética de sorção
K	- Potássio
kg m ⁻³	- Quilograma por metro cúbico
k _(s)	- Capacidade de sorção do solo
kd	- Coeficiente de partição do produto entre as fases líquida e sólida do solo ou coeficiente de distribuição
kd _(s)	- Coeficiente de distribuição no ensaio de adsorção
kf	- Coeficiente de sorção de <i>Freundlich</i>
kf _(d)	- Coeficiente de dessorção
kf _(s)	- Coeficiente de adsorção
K _{oc}	- Coeficiente de distribuição normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico do solo
L	- Litros

L kg ⁻¹	- Litro por quilograma
LVd-a	- Latossolo Vermelho distrófico
LVdf	- Latossolo Vermelho distroférico
LVd-m	- Latossolo Vermelho distrófico
m	- Metro
M	- Molar
m ³ ha ⁻¹	- Metro cúbico por hectare
m ³ m ⁻³	- Metro cúbico por metro cúbico
m s ⁻¹	- Metro por segundo
m ² s ⁻¹	- Metro quadrado por segundo
M.O	- Matéria Orgânica
Mg	- Magnésio
mg L ⁻¹	- Miligrama por litro
mg kg ⁻¹	- Miligrama por quilograma
mL min ⁻¹	- Mililitros por minuto
mm	- Milímetro
mmHg	- Milímetro de Mercúrio
Mn	- Manganês
MOBPM	- Matéria Orgânica de Baixo Peso Molecular
MOD	- Matéria Orgânica Dissolvida
MOD-B	- Matéria Orgânica Dissolvida proveniente de ARS tratada em Biodigestor
MOD-E	- Matéria Orgânica Dissolvida proveniente de ARS tratada em Esterqueira
MOT	- Matéria Orgânica Total
MOT-B	- Matéria Orgânica Total proveniente de ARS tratada em Biodigestor
MOT-E	- Matéria Orgânica Total proveniente de ARS tratada em Esterqueira
Ms	- Massa de Solo
n	- Fator de linearidade da equação de <i>Freundlich</i>
Na	- Sódio
N _{amoniacal}	- Nitrogênio amoniacal
NaOH	- Hidróxido de sódio
n _d	- Curvatura das isoterms de dessorção
NH ₃	- Amônia
N _{inorgânico}	- Nitrogênio inorgânico
NO ₂ +NO ₃	- Nitrito + nitrato
N _{orgânico}	- Nitrogênio orgânico
n _s	- Curvatura das isoterms de adsorção
N _{total}	- Nitrogênio total
°C	- Graus Celsius

OH ⁻	- Hidroxila
P	- Fósforo
pd	- Percentual de dessorção
Pe	- Número de Péclet
pH	- Potencial Hidrogeniônico
pg m ⁻³	- Picograma por metro cúbico
ps	- Percentual de adsorção
Q	- Vazão
q	- Fluxo de Darcy
QME	- Quadrado médio
R	- Fator de retardo
r	- Raio interno da coluna
r ²	- Coeficiente de correlação
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
rpm	- Rotações por minuto
S	- Enxofre
s	- Segundos
SB	- Soma de Bases
SF	- Sólidos Fixos
SH	- Substâncias Húmicas
ST	- Sólidos Totais
SV	- Sólidos Voláteis
t	- Tempo
t _{1/2}	- Tempo de meia-vida
TOC	- Determinador de Carbono Orgânico Total / Total Organic Carbon
Trat.	- Tratamento
US EPA	- Agência Americana de Proteção Ambiental
UV	- Ultra-violeta
UV-VIS	- Espectroscopia na região do ultravioleta–visível
v	- Velocidade média da solução do poro
V	- Volume de solução
V%	- Porcentagem de saturação de bases
V _c	- Volume da coluna
Vel _{real}	- Velocidade média do percolado
V _p	- Volume de poros
VR	- Solo calcáreo
x	- Distância percorrida pelo produto, ou seja, comprimento da coluna
Zn	- Zinco

1 INTRODUÇÃO

Pode-se atrelar o crescimento da produção de alimentos no mundo ao uso de pesticidas na agricultura, ao melhoramento genético, à mecanização, ao uso intensivo do solo e à aplicação de fertilizantes. No entanto, este avanço tem resultado em contínuos e sérios problemas ambientais.

É cada vez mais comum detectar pesticidas no monitoramento de águas superficiais e subterrâneas, assim como concentrações residuais destes compostos em solos e alimentos. A preocupação frente a esta situação está relacionada a problemas de saúde pública, visto que mortes e intoxicações são relatadas com frequência, pois muitos pesticidas utilizados apresentam efeitos cancerígenos, degenerativos e de disfunções biológicas. Há também problemas ambientais, como mortandade de peixes, alterações na dinâmica de cadeias alimentares e bioacumulação. Os pesticidas são considerados contaminantes emergentes em razão dos níveis crescentes de utilização e contaminação. Além disso, alguns apresentam persistência no ambiente, toxicidade, potencial de bioacumulação e dispersão via ar e água.

A região Oeste do Paraná tem seu desenvolvimento econômico pautado na agricultura e na criação de animais, especialmente suínos. Regiões criadoras de suínos destacam-se pelo cultivo intensivo do milho, utilizado, dentre outras finalidades, para a alimentação animal. No desenvolvimento das culturas agrícolas, diversos herbicidas são utilizados para o controle de plantas daninhas, como é o caso do alaclor.

O alaclor, herbicida pré-emergente do grupo das cloroacetanilidas, é indicado para a aplicação no cultivo das culturas do algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho e soja. A Agência Americana de Proteção Ambiental o caracteriza como provável substância carcinogênica em altas doses e promotora de distúrbios endócrinos.

Quando aplicado ao solo, os herbicidas podem apresentar diversos destinos: sorção à matéria orgânica do solo, lixiviação no perfil do solo, escoamento superficial, volatilização, formação de resíduos ligados, biodegradação, degradação química e fotodegradação. Os principais fatores que influenciam este comportamento são as propriedades físico-químicas do pesticida, condições climáticas e propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

Um dos fatores estudados é a influência da matéria orgânica na dinâmica de pesticidas no solo. Estudos mais recentes destacam o papel da matéria orgânica dissolvida presente em diversos tipos de resíduos e águas residuárias na redução da adsorção de poluentes no solo e consequente dessorção, promovendo lixiviação, em função da formação de complexos entre os pesticidas e a matéria orgânica dissolvida. Por outro lado, outros estudos indicam que a matéria orgânica dissolvida acentua os processos de adsorção no solo, diminuindo a lixiviação dos pesticidas. Portanto, constata-se que a relação entre os

pesticidas e a matéria orgânica dissolvida advinda de resíduos aplicados ao solo ainda não está elucidada. Além disso, muitos trabalhos têm como fonte de matéria orgânica dissolvida resíduos sólidos, enquanto poucos estudos foram realizados com águas residuárias, que se caracterizam pela presença de grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida.

A dinâmica de pesticidas como a atrazina, o glifosato e o diuron é amplamente documentada na literatura. O alaclor, embora apresente evidências de riscos à saúde pública e ao ambiente, é carente de esclarecimentos científicos sobre a aplicação ao solo associada ao uso de água residuária como fonte de matéria orgânica.

Considerando a problemática dos resíduos produzidos na criação de suínos e que o reúso de água na agricultura é praticado como forma de minimização do uso de recursos naturais, redução do lançamento de cargas poluidoras em corpos d'água, reciclagem de nutrientes e incremento da quantidade de água aplicada às culturas, faz-se necessário elucidar o efeito da aplicação da matéria orgânica dissolvida e total proveniente de águas residuárias de suinocultura no comportamento do herbicida alaclor aplicado, principalmente nas áreas de cultivo de soja e milho. A identificação dos grupamentos químicos presentes nas águas residuárias de suinocultura, no solo e no alaclor pode colaborar na compreensão da dinâmica do pesticida no solo. É importante também comparar o efeito do sistema de tratamento utilizado nas propriedades rurais, visto que boa parte dos dejetos aplicados nas áreas de agricultura e pastagem passa apenas por sistema de armazenamento em esterqueiras de concreto ou com fundo compactado. De acordo com a Associação de Suinocultores do Oeste do Paraná (ASSUINOESTE), em Toledo/PR, por exemplo, dos 678 suinocultores existentes, apenas 179 dispõe de biodigestores para o tratamento dos dejetos e esta realidade pode ser extrapolada para as demais regiões do Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da aplicação de matéria orgânica dissolvida e total proveniente de dois sistemas de tratamento de água residuária de suinocultura (biodigestor e esterqueira) na adsorção, na dessorção, na lixiviação e na formação de resíduos ligados de alaclor no solo.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da matéria orgânica dissolvida e total proveniente de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor e esterqueira na adsorção e na dessorção do alaclor no solo.
- Avaliar o efeito da matéria orgânica dissolvida e total proveniente de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor e esterqueira na lixiviação do alaclor no solo, bem como os fatores que interferem nesta dinâmica, e determinar os parâmetros hidrodispersivos.
- Quantificar os resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados no solo após os ensaios de deslocamento miscível e determinar o percentual de resíduos de alaclor extraíveis em função dos solventes utilizados para a extração.
- Fracionar e caracterizar quimicamente a matéria orgânica presente no solo após os ensaios de deslocamento miscível para identificar a fração em que se localiza a maior concentração de alaclor na forma de resíduo ligado.
- Utilizar a técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) na explicação do comportamento do alaclor no solo sob o efeito da matéria orgânica total e dissolvida proveniente de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor e esterqueira.
- Utilizar o teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das isotermas de adsorção e dessorção, curvas de eluição do alaclor e curvas de eluição do carbono orgânico total nos lixiviados para avaliar as diferenças de comportamento entre os tratamentos estudados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reúso de água residuária na agricultura

O reúso de água residuária na agricultura é uma técnica muito aplicada e incentivada no mundo. No entanto, de acordo com Muller, Magesan e Bolan (2007), muitos países ainda não possuem amparo legal para o uso de água residuária na agricultura, e muitos ainda se reportam às normas internacionais US EPA (2004) e WHO (2005) ou, então, não mencionam esta opção nas ações de manejo do recurso água.

Segundo Lopezza *et al.* (2006), o reúso de água residuária, além do aspecto econômico, tem relevante impacto na proteção do ambiente por causa da redução da exploração de fontes naturais, em particular da lenta recarga do lençol freático.

Por outro lado, Toze (2006) destacou que existem vários fatores de risco no reúso de água para fins agrícolas. Alguns destes fatores, como é o caso dos patógenos, são de curto prazo e dependem do potencial de contato humano, animal e com o meio ambiente, enquanto outros se caracterizam pelo efeito de longo prazo, que aumenta com a aplicação contínua da água residuária, como por exemplo, os efeitos salinos no solo. Muñoz *et al.* (2009) complementaram que os riscos inerentes ao reúso de água na agricultura estão associados à presença de grande variedade de microrganismos patogênicos e poluentes químicos. No entanto, nas regulamentações nacionais sobre o reúso de água, o foco está sempre voltado à existência de patógenos, com pequena menção a outros poluentes traços.

Na atualidade, uma das preocupações da prática do reúso de água residuária na agricultura é a presença de metais pesados, produtos farmacêuticos, hormônios e agroquímicos. Segundo Watkinson, Murby e Costanzo (2007), Muñoz *et al.* (2009) e Qadir *et al.* (2010), alguns poluentes prioritários encontrados em esgotos domésticos incluem metais pesados, pesticidas, solventes organohalogenados, produtos farmacêuticos (analgésicos e anti-inflamatórios, antibióticos, reguladores lipídicos, medicamentos psiquiátricos, hormônios, etc), antissépticos, filtros solares, repelentes, surfactantes e fragrâncias sintéticas.

No caso dos compostos orgânicos, o reúso de águas residuárias pode promover os mecanismos de difusão no ambiente, quer seja pela presença na própria água residuária, ocasionando o acúmulo nas plantas e a entrada na cadeia alimentar, quer seja pelo favorecimento da mobilidade dos compostos orgânicos incluindo pesticidas aplicados ao solo e às plantas, afetando a persistência e biodisponibilidade nos solos (MULLER, MAGESAN e BOLAN, 2007).

Segundo Hountin *et al.* (2000), em agroecossistemas sustentáveis, dejetos animais deveriam ser manejados para manter um ambiente favorável à adequada produção e

minimização da poluição da água superficial e subterrânea. De acordo com Abhilash e Singh (2008), há forte tendência na utilização mais eficiente de resíduos agroindustriais.

As vantagens desta técnica, segundo Muller, Magesan e Bolan (2007), Abhilash e Singh (2008) e Mori *et al.* (2009), são a redução de custos com fertilizantes químicos, a minimização dos problemas de escassez de água em regiões críticas e, conseqüentemente a mitigação dos efeitos da seca na economia agrícola e a escassez de alimentos, substituição do uso e conservação de fontes de água superficiais, recarga do aquífero, redução do impacto ambiental em águas superficiais que recebem efluentes, aumento da fertilidade do solo e melhoria na estrutura pela adição de matéria orgânica dissolvida, maior rendimento das culturas e geração de empregos no gerenciamento da prática do reúso.

As desvantagens do reúso, de acordo com Muller, Magesan e Bolan (2007), Abhilash e Singh (2008) e Mori *et al.* (2009), consistem no requerimento de grandes áreas para o armazenamento das águas residuárias, altos custos no tratamento de efluentes dependendo da restrição da cultura irrigada, custos com o monitoramento dos efluentes e das águas subterrâneas, aumento da possibilidade de impacto ambiental nas águas subterrâneas em função dos metais pesados, matéria orgânica dissolvida e contaminantes orgânicos presentes nos efluentes, deterioração da estrutura do solo (pH, matéria orgânica dissolvida, capacidade de infiltração do solo) e, dependendo do tipo de irrigação utilizada, há custos com os sistemas de filtração dos efluentes.

Abhilash e Singh (2008) apresentaram, de forma sistematizada, os riscos potenciais de tal prática: riscos à saúde humana quando fontes de águas contaminadas são utilizadas para o abastecimento; riscos de contaminação da água subterrânea em função das concentrações excessivas de nitrato e matéria orgânica dissolvida que podem ser encontradas em efluentes; salinização do solo; acúmulo de metais pesados e compostos orgânicos no solo; toxicidade de microrganismos; sensibilidade das plantas à composição dos efluentes; possibilidade de redução na qualidade dos produtos cultivados; e riscos à saúde de trabalhadores quando expostos a efluentes não-tratados.

Mori *et al.* (2009) destacaram que estes riscos podem ser acentuados quando não existirem critérios definidos quanto às doses, às épocas e às formas de aplicação do dejetos diante de variações de regime pluviométrico, tipo de solo, topografia, uso e manejo do solo, práticas conservacionistas e distância até o manancial.

Desta forma, observa-se que o reúso de águas residuárias na agricultura deve ser planejado, levando em consideração principalmente o tipo de cultura e a forma de aplicação desta água (fatores relacionados à qualidade sanitária do produto e do solo), além do controle da exposição humana, aspectos econômicos, financeiros, religiosos e socioculturais.

No que diz respeito a este último aspecto, Friedler *et al.* (2005) ressaltaram que o sucesso da implementação de projetos de reúso de água dependem não somente de

aspectos econômicos e ambientais, mas principalmente da opinião do público que paga e pode ser afetado pelo projeto. Destacam ainda que a oposição pode estar relacionada à combinação de crenças, medos, falta de conhecimento e desconfiança.

3.2 Água residuária de suinocultura

Segundo Marcato e Lima (2005), o desenvolvimento da suinocultura embora tenha proporcionado grandes benefícios à sociedade, também gerou poluição ambiental, em decorrência da quantidade de dejetos produzidos pelos animais, como é o caso da região Norte do Rio Grande do Sul, Oeste de Santa Catarina e Paraná, que já tem registros de contaminação das águas subterrâneas por conta da atividade. Oliveira *et al.* (2000) complementaram que a suinocultura é uma exploração pecuária concentradora de dejetos animais, detentores de alta carga poluidora para o solo, o ar e a água.

De acordo com a ABIPECS (2011), 2,46 milhões de matrizes suínas industriais foram criadas no Brasil no ano de 2010, totalizando 34 milhões de animais abatidos. Somente no Paraná são 247.228 matrizes suínas industriais e 5.563.000 animais.

Na Tabela 1 pode-se observar os dados relacionados à produção de suínos e água residuária de suinocultura (ARS) em Toledo-PR no período de um ano (2007/2008). Estes dados foram levantados a partir de entrevista realizada na Associação de Suinocultores do Oeste do Paraná (ASSUINOESTE), em 12 de abril de 2010.

Tabela 1 Produção de suínos e água residuária de suinocultura no período de um ano (2007/2008) em Toledo-PR

Fase de criação	Número de cabeças	Dias de permanência	L de ARS dia ⁻¹ por cabeça ^(a)	Volume total (L) de ARS ano ⁻¹
Gestação	27.941	319	16,0	142.610.864
Amamentação	27.941	46	27,0	34.702.722
Creche	541.463	39	1,4	29.563.879
Terminação ^(b)	851.296	120	7,0	715.088.640
Reprodutores	810	365	9,0	2.660.850
Total de ARS (L ano ⁻¹)				924.626.955

^(a) Fonte: Bley Jr. (2004).

^(b) O número total de suínos em terminação não é equivalente ao número de suínos em creche, pois o município recebeu 309.833 leitões gerados em outros locais e alocados em Toledo para a terminação.

Segundo Souza, Lucas Júnior e Ferreira (2005) e Deng, Chen e Mahmood (2008), a problemática ambiental da suinocultura está também relacionada ao fato de que, a partir do momento em que se optou por explorações em regime de confinamento, o total de dejetos

gerados, anteriormente distribuído na área destinada à exploração extensiva, ficou restrito a pequenas áreas. Além disso, houve aumento crescente da demanda por produtos de origem animal e aumento do emprego de tecnologia moderna (mecanização de operações, melhor alimentação do rebanho, controle mais eficiente de doenças, etc.), que resultou em aumento efetivo do rebanho, acompanhado por índices elevados de produtividade. Desta forma, observa-se que o problema ambiental está diretamente relacionado ao aumento da produção e ao manejo inadequado dos dejetos.

De acordo com Oliveira *et al.* (2000), os dejetos de animais podem, quando bem manejados, constituir-se em alternativa econômica para a propriedade rural, sem comprometimento da qualidade ambiental. Atualmente, tem-se buscado alternativas para o aproveitamento de dejetos suíno na forma de adubo orgânico ou, simplesmente, aplicando-o em solos improdutivos. Em uma granja de suínos, a quantidade diária de efluentes produzida depende, dentre outros fatores, do número e da idade dos animais e, principalmente, da quantidade de água gasta na higienização das baias. A associação desses fatores, por sua vez, definirá a concentração de sólidos na água residuária, os custos com estruturas de tratamento ou de armazenamento e a necessidade de área para recebimento dessas águas, como forma de adubação orgânica, caso seja esta a maneira escolhida para a disposição do resíduo. Atualmente, são recomendadas bombas de alta pressão e baixa vazão para a lavagem das baias, buscando-se economizar água nas granjas e diminuir o volume da água residuária produzida, o que é desejável; entretanto, a adoção dessa técnica na higienização implica em aumento significativo da concentração de sólidos totais da água residuária e, conseqüentemente, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Outro fator que exerce influência nas características quantitativas e qualitativas da geração de dejetos numa granja diz respeito à alimentação. Marcatto e Lima (2005) explicaram que uma das linhas de pesquisa da Zootecnia é a alteração da dieta alimentar com vistas à melhoria da eficiência alimentar dos animais, a partir do melhor aproveitamento dos nutrientes e da redução do desperdício de alimento, resultando em melhor qualidade das carcaças (aumento da porcentagem de carne e redução de gordura na carcaça) e dejetos com menores cargas poluentes. Neste sentido, testaram-se três tratamentos em 48 machos castrados (T1 = alimentação à vontade; T2 = 95% do consumo diário apresentado por T1; e T3 = 90% do consumo diário apresentado por T1). Os animais permaneceram durante 21 dias em adaptação aos tratamentos em baias coletivas e gaiolas de estudos metabólicos. As coletas de urina e fezes foram realizadas durante dois dias, utilizando-se 20 g de partículas de plástico colorido como marcador fecal. Houve redução de 8,54% no consumo diário de ração dos animais do T3, acarretando em decréscimo de 9,65% na excreção de matéria mineral nas fezes, quando comparado com o consumo do tratamento T1. Todos os macrominerais, com exceção do magnésio, sofreram redução significativa no

conteúdo fecal com o aumento da restrição alimentar. Os teores de cálcio e potássio das fezes representaram cerca de 29% da matéria mineral excretada pelas fezes dos animais e foram reduzidos significativamente com o emprego da restrição alimentar. As relações entre as quantidades excretadas e as quantidades consumidas para todos os microminerais foram iguais ou superiores a 86,60%, indicando que os animais apresentaram baixa eficiência de retenção desses nutrientes. Concluiu-se que a restrição alimentar de suínos em fase de terminação acarreta a redução da quantidade de matéria seca e da maioria dos minerais excretados.

Na região sul do Brasil, mais especificamente no Oeste do Paraná, é comum a adoção do reúso de água residuária da suinocultura após tratamento biológico em áreas agrícolas, por se tratar de uma região caracterizada economicamente pela suinocultura e agricultura, com cultivo de soja, milho e trigo, predominantemente.

Na Tabela 2 são apresentadas as áreas potenciais (agricultura e pastagem) para o recebimento dos dejetos suínos gerados no município de Toledo para o verão e o inverno de 2010, conforme dados obtidos a partir de entrevista realizada na ASSUINOESTE, em 12 de abril de 2010.

Tabela 2 Projeção de uso e ocupação do solo para o verão e o inverno de 2010 em Toledo-PR

Safra	Culturas	Área destinada (ha)
Verão	Soja	65.000
	Milho (grão)	5.000
	Milho (silagem)	2.000
	Feijão das águas	1.000
	Feijão das secas	1.500
	Mandioca	300
	Cana de açúcar	50
	Pastagem (permanente)	6.150
Total (Verão)		81.000
Inverno	Milho safrinha	41.000
	Trigo	20.000
	Triticale	100
	Aveia	13.750
	Pastagem (permanente)	6.150
Total (Inverno)		81.000

Considerando os dados apresentados na Tabela 2 e adotando-se duas aplicações anuais de dejetos nas áreas agricultáveis (na safra de verão desconsidera-se a área destinada à soja, visto que não se recomenda a aplicação de dejetos para esta cultura em função da dose de nitrogênio presente nos dejetos), a área total disponível para aplicação é de 97.000 ha. Assim, caso a aplicação de dejetos ocorresse em toda a área agrícola e de

pastagem do município, a taxa média anual de aplicação de dejetos em Toledo/PR seria 10 m³ ha⁻¹.

Segundo Hountin, Couillard e Karam (1997), aplicações excessivas de dejetos líquidos de suíno podem resultar em acúmulo de nutrientes no solo, aumentando o potencial de perdas pela movimentação da água até atingir os lençóis freáticos. Os autores avaliaram o comportamento do Carbono total, Nitrogênio total, Fósforo total e Fósforo pelo extrator Mehlich no perfil de solo argiloso cultivado com milho. O solo foi fertilizado anualmente com taxas de dejetos líquidos de suíno (0, 30, 60, 90 e 120 m³ ha⁻¹) de 1979 até 1992. Vinte amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm e observou-se que a camada de solo de maior concentração dos parâmetros estudados foi de 0-40 cm. Relação significativa foi encontrada entre o teor de matéria orgânica do solo e a concentração do Carbono total, Nitrogênio total, Fósforo total e Fósforo pelo extrator Mehlich. Concluiu-se que longos períodos de aplicação de altas taxas de dejetos líquidos de suíno resulta em aumento na concentração do Carbono total, Nitrogênio e Fósforo no perfil do solo.

As doses e frequências com que os dejetos podem ser aplicados ao solo devem estar associadas com o tipo de solo, com a natureza e composição dos resíduos, com as condições climáticas e com a espécie vegetal cultivada (BARROS et al., 2005).

3.3 Tecnologias empregadas no gerenciamento de águas residuárias de suinocultura

Conforme Higarashi, Kunz e Oliveira (2007), o tratamento de dejetos suínos ainda é uma prática pouco utilizada no Brasil, em virtude dos custos e da complexidade dos processos necessários para a eficiente depuração desses efluentes, caracterizados pela alta carga poluente. Segundo Gartner e Gama (2005), dentre as tecnologias empregadas no gerenciamento de dejetos suínos, destacam-se as esterqueiras, que consistem no armazenamento temporário destes resíduos para posterior aplicação ao solo (BELLI FILHO et al., 2001; SANTOS et al., 2007), e os biodigestores, que permitem a redução do potencial poluidor dos resíduos, além da geração de biogás e biofertilizante (SOUZA, LUCAS JUNIOR e FERREIRA, 2005; ANGONESE et al., 2006).

Boa parte dos dejetos aplicados como biofertilizantes nas áreas de agricultura e pastagem passa apenas por sistema de armazenamento em esterqueiras. De acordo com a Associação de Suinocultores do Oeste do Paraná (ASSUINOESTE), em entrevista realizada em 12 de abril de 2010, no município de Toledo/PR, por exemplo, dos 678 suinocultores existentes, apenas 179 dispõe de biodigestores para o tratamento dos dejetos e esta realidade pode ser extrapolada para as demais regiões do Brasil.

Segundo Diesel, Miranda e Perdomo (2002), as esterqueiras consistem num depósito cuja finalidade é a captação dos dejetos produzidos no sistema de criação e o armazenamento durante um determinado período, normalmente entre 4 e 6 meses, para que ocorra a fermentação anaeróbica da matéria orgânica. A preferência pelo uso de esterqueiras no manejo de dejetos suínos está associada ao relativo baixo custo de implantação e operação e à simplicidade do sistema (LORIMOR et al., 2006). Dentre as desvantagens, pode-se destacar a emissão de odores e gases do efeito estufa, possibilidade de vazamentos em períodos chuvosos e diluição dos dejetos, infiltração e não separação de fases, sendo que o dejetos fica mais concentrado, requerendo maiores áreas para sua disposição final como fertilizante (DIESEL, MIRANDA e PERDOMO, 2002; HAMILTON et al., 2006). Higarashi, Kunz e Oliveira (2007) afirmaram que esta forma de manejo dos dejetos tem se mostrado inadequada, em vista da degradação ambiental observada nas regiões de grande concentração da atividade suinícola.

Diesel, Miranda e Perdomo (2002) definiram os biodigestores como "...câmaras que realizam a fermentação anaeróbia da matéria orgânica produzindo biogás e biofertilizante". Dentre as vantagens do uso de biodigestores para o tratamento de dejetos, podem-se destacar: a produção de biogás, a redução de odores ofensivos, a redução de carga orgânica, a redução da carga de patógenos, a melhoria das características do biofertilizante, a redução da emissão de gases do efeito estufa durante o armazenamento e a aplicação ao solo e a possibilidade de uso para diversos tipos de resíduos (BURTON e TURNER, 2003).

Higarashi, Kunz e Oliveira (2007) explicaram que o processo de depuração mediado por microrganismos anaeróbios é o mais comumente empregado, visto que o dejetos suíno é um meio que apresenta as condições ideais para o desenvolvimento e a prevalência de tais microrganismos, pois apresenta uma grande carga de demanda bioquímica de oxigênio, o que faz com que a taxa de consumo de oxigênio seja várias vezes superior à taxa de produção, realizada pela fotossíntese e pela dissolução atmosférica superficial.

Segundo Lorimor *et al.* (2006), esta tecnologia, cujo tempo de detenção hidráulica normalmente é de 15 a 20 dias, promove a estabilização dos dejetos, reduz sólidos voláteis e gera metano e dióxido de carbono, geralmente na proporção de 60-70% e 30-40%, respectivamente. Segundo Konzen (2005), dejetos suínos tratados em biodigestor tiveram a carga orgânica reduzida em 78 a 80%, podendo atingir, em alguns casos, até 96%, quando auxiliados por agentes de biorremediação (bactérias). Além da carga orgânica, observaram-se também reduções de fósforo total (40%), cobre total (40%) e zinco total (22%). Com a adição de bactérias, as reduções atingiram 91, 96 e 97%, respectivamente, para fósforo, cobre e zinco.

Quanto ao biofertilizante produzido após a passagem do dejetos em biodigestor Konzen e Alvarenga (2005) afirmaram que a aplicação ao solo pode ocorrer logo em seguida à saída do dejetos do reator, pois este biofertilizante contém nutrientes e é isento de

mau cheiro, não atraindo moscas e outros insetos, além de apresentar reduzida carga microbiana. No entanto, Higarashi, Kunz e Oliveira (2007) alertam para a importância da realização do balanço de nutrientes, de modo que a aplicação seja segura, em taxas condizentes com as necessidades das culturas e com vistas à minimização da poluição difusa.

3.4 Uso de pesticidas na agricultura

De acordo com Li, Xing e Torello (2005), desde 1950 o uso de pesticidas na agricultura tem desempenhado importante papel, duplicando o suprimento de alimentos no mundo sem aumentar o tamanho da área utilizada para a produção de alimentos.

Vecchia *et al.* (2009) complementaram que o uso de pesticidas tem longa história e está constantemente mudando em resposta a fatores como regulamentações, forças de mercado, desenvolvimento de novos produtos e culturas geneticamente modificadas.

De acordo com Sparks (2003), os pesticidas foram utilizados pela primeira vez na produção agrícola no século XIX. Exemplos incluem sais de chumbo, arsênio, cobre e zinco, além de compostos produzidos naturalmente, como é o caso da nicotina. Estes compostos foram utilizados para o controle de doenças e insetos em culturas. Na década de 30 e 40, o 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacético), herbicida, e o DDT (diclorodifeniltricloreto), inseticida, foram introduzidos. Na sequência destes, quantidades crescentes de pesticidas passaram a ser utilizados nas áreas de produção agrícola em todo o mundo.

De acordo com Lara e Batista (1992), no Brasil, após a crise de 1929, quando o algodão substituiu parte das culturas de café na região centro-sul, bem como outras lavouras passaram a ter importância econômica, como o milho e a cana-de-açúcar, os principais produtos usados eram o enxofre, cal, sais de cobre e sais de arsênio. Foi na década de 70 que ocorreu grande expansão da produção e do uso de pesticidas em razão dos incentivos para a produção agrícola e a política de exportação.

Martin Neto *et al.* (2007) explicaram que os pesticidas são, normalmente, compostos orgânicos sintéticos e que comercialmente as suas formulações apresentam o princípio ativo, composto pela substância química responsável pela ação toxicológica da formulação, e o diluente, cuja função principal é diluir e estabilizar o princípio ativo, além de facilitar a formulação. Streck (2003) complementou que outro termo também muito utilizado na literatura é “agroquímico”, que representa grande variedade de compostos sintéticos utilizados para aumentar a produção de culturas agrícolas.

Pesticidas são comumente classificados de acordo com o organismo alvo (herbicidas para controlar plantas daninhas, inseticidas para o controle de insetos, fungicidas para o controle de fungos, nematocidas para o controle de nematóides, etc), a estrutura química

(organofosforados, triazinas, carbamatos) ou o modo de ação (sistêmico e não-sistêmico) (STRECK, 2003).

Martin Neto *et al.* (2007) apresentaram a classificação dos pesticidas de acordo com as similaridades estruturais e as propriedades químicas. Os pesticidas podem ser classificados como iônicos e não-iônicos. Nos pesticidas iônicos encontram-se os catiônicos (diquat, paraquat, etc), básicos (ametrina, atrazina, simazina, etc), ácidos (dicamba, 2,4-D, 2,4,5-T, etc), além de outros como o glifosato, bromacil, ácido cacodílico, etc. Nos pesticidas não-iônicos encontram-se os clorados (DDT, endrin, lindano, dieldrin, etc), fosforados (dimetoato, paration, etion, etc), dinitroanilinas (benefin, trifluoralina, nitalina, etc), carbanilatos (clorprofan, bardan, etc), tiocarbamatos (metam, butilato, dialato, etc), anilidas (propanil, solan, etc), ureias (linuron, diuron, etc), metil carbamatos (carbaril, terbutol, zectran, etc) e outros grupos menores como benzonitrilas, ésteres e carbotoatoos. Uma característica particular dos pesticidas iônicos, principalmente os catiônicos, é que possuem forte capacidade de se ligar com a parte mineral do solo, enquanto que os não-iônicos possuem maior capacidade de serem influenciados pela matéria orgânica (MARTIN NETO *et al.*, 2007).

Segundo Sparks (2003) e Song, Chen e Yang (2008), os pesticidas usados na agricultura, apesar de terem aumentado significativamente a produção de alimentos a um custo razoável, apresentam potencial de poluição ambiental preocupante e permanente, pois estes compostos começaram a ser detectados em solos, águas, animais e humanos. Por conta disso, existe uma preocupação pública que perpassa as últimas décadas acerca dos resíduos de pesticidas no ambiente e nos alimentos.

Segundo Costa *et al.* (2008), há grande preocupação com o uso de pesticidas na região Sul de Santa Catarina, que se caracteriza pela ampla produção de arroz. Segundo os autores, o uso generalizado e intensivo de pesticidas tem desencadeado uma série de problemas de saúde pública e desequilíbrio ambiental, tais como intoxicações de agricultores, contaminações de alimentos, água e solos, resistência de espécies combatidas às substâncias empregadas e danos em espécies não visadas. Aliados ao desequilíbrio ecológico, surgem problemas à própria agricultura, agravando o surgimento e proliferação de pragas e doenças e, conseqüentemente, aumentando a necessidade de se usar pesticidas, encarecendo o processo produtivo.

De acordo com Souza *et al.* (2008), merecem destaque os herbicidas, que representam a maior parcela do mercado em todos os países do mundo. No Brasil, os herbicidas correspondem a 56% do volume dos defensivos agrícolas comercializados. Por conta disso, Correia e Langenbach (2006) afirmaram que há necessidade de intensificar estudos nessa área.

Dois herbicidas amplamente utilizados no Brasil e no mundo são o alaclor e a atrazina. Segundo Costa *et al.* (2008), os herbicidas alaclor (2-cloro-2,6-dietil-N(metoximetil

acetamida)), atrazina (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-s-triazina) e propanil (3-metil-3,4-dicloro-acetanilida) são comumente aplicados nas culturas de algodão, soja, amendoim, café, cana-de-açúcar, milho e arroz. São considerados produtos de mediana a extrema toxicidade e muito perigosos para o ambiente. Seus limites máximos para água de consumo humano estabelecido pela legislação brasileira são de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para alaclor e propanil (BRASIL, 2004).

3.5 Alaclor

O alaclor (2-cloro-2,6-dietil-N(metoximetil acetamida)) pertence à classe química das cloroacetanilidas ou também chamada de cloroacetamidas (CUNHA, 2003). Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 1 e consiste, basicamente, em uma molécula de anilina com um grupo carbonila tendo cloro alílico (MAHMOODI e ARAMI, 2010).

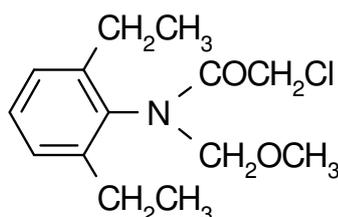


Figura 1 Estrutura molecular do alaclor.

De acordo com Vidal e Flack (2001), Mohammad, Itoh e Suyama (2010) e Coutris *et al.* (2011), as cloroacetanilidas controlam algumas mono e dicotiledôneas impedindo o crescimento e o desenvolvimento da parte aérea das plantas, sendo que a absorção ocorre pelo coleóptilo nas gramíneas e pelo epicótilo ou hipocótilo nas dicotiledôneas, durante o trajeto pela zona do solo onde se encontra o produto. Além disso, os autores explicaram que o produto interfere na atividade da giberelina e/ou na alongação de lipídios na célula. Sem a giberelina, a enzima alfa-amilase não é produzida na camada de aleurona e não há decomposição do amido em glicose no endosperma, ocorrendo falta de energia para o desenvolvimento das plântulas, após a germinação da semente. Por outro lado, a falta de lipídios de cadeia muito longa nas células da folhagem nova impede a formação de ácidos graxos e de cera cuticular, diminuindo a proteção das folhas contra as perdas de água. A consequência final desses processos em espécies suscetíveis é o atraso da alongação e da divisão celular, o que leva a planta à morte.

De acordo com Lara e Batista (1992) e Silva e Vieira (2009), a aplicação do alaclor em monoculturas como milho, soja e amendoim, tem crescido nos últimos anos em todo o mundo, principalmente quando associado a outros herbicidas sistêmicos. Seu registro data de 1969 (SCHWAB, SPLICHAL e BANKS, 2006a). Javaroni, Landgraf e Rezende (1999) complementaram que o herbicida alaclor é comercialmente disponível em formulação com a atrazina e normalmente é utilizado em aplicações pré-emergentes, pois possui ação seletiva acentuada.

Segundo Javaroni, Landgraf e Rezende (1999), o herbicida alaclor apresenta-se na forma de cristais amarelados. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. É um herbicida sistêmico e seletivo utilizado no controle pré-emergente de plantas daninhas de folhas largas.

Um dos fabricantes do alaclor no Brasil é a Nortox[®]. O alaclor da Nortox[®] é um herbicida seletivo de ação pré-emergente apresentado como concentrado emulsionável. Sua aplicação na pré-emergência das plantas daninhas e da cultura agrícola proporciona eficiente controle de plantas daninhas de folhas estreitas, bem como as de folhas largas. São exemplos de plantas daninhas controladas pelo alaclor: Beldroega (*Portulaca oleracea*), Capim-jaú (*Echinochloa colona*), Capim-arroz (*Echinochloa crusgalli*), Capim-carrapicho (*Cenchrus echinatus*), Capim-colonião (*Panicum maximum*), Capim-colchão (*Digitaria sanguinalis*), Capim-colchão (*Digitaria horizontalis*), Capim-amargoso (*Digitaria insularis*), Capim-marmelada (*Brachiaria plantaginea*), Capim-oferecido (*Pennisetum setosum*), Capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*), Capim-rabo-de-gato (*Setaria geniculata*), Caruru-rasteiro (*Amaranthus deflexus*), Caruru-roxo (*Amaranthus hybridus*), Caruru-de-mancha (*Amaranthus viridis*), Erva-quente (*Spermacoce alata*), Guanxuma (*Sida cordifolia*), Guanxuma (*Sida rhombifolia*), Maria-pretinha (*Solanum americanum*), Mentrasto (*Ageratum conyzoides*), Poaia-branca (*Richardia brasiliensis*), Picão-preto (*Bidens pilosa*), Picão-branco (*Galinsoga parviflora*) e Trapoeraba (*Commelina benghalensis*) (NORTOX, 2011).

De acordo com o fabricante, a dosagem do produto é recomendada de acordo com o tipo de solo (NORTOX, 2011), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 Doses de alaclor recomendadas de acordo com o tipo de solo

Solo	Alaclor Nortox [®]		Volume de aplicação (litros de água por hectare)
	Litros por hectare	Gramas de ingrediente ativo por hectare	
Arenoso (leve)	5,0	2400	200 a 400
Arenoso – argiloso (médio)	6,0	2880	
Argiloso (pesado)	7,0	3360	

Nota: um litro do produto contém 480 gramas de alaclor.
Fonte: Nortox (2011).

O fabricante (Nortox, 2011) destaca que o produto em culturas anuais é aplicado em pulverização, durante ou logo após a semeadura e antes da emergência da cultura e das plantas daninhas. O terreno deve estar livre de torrões, restos de culturas, plantas daninhas já estabelecidas e conter bom teor de umidade para melhor ação do herbicida. Em cafezal, aplica-se após a esparramação ou arruação. Considerando que o alaclor da Nortox[®] é um concentrado emulsionável, o preparo da calda do herbicida é executado colocando-se água até um terço da capacidade do pulverizador e a dosagem do produto recomendada, com posterior agitação. Finalmente, completa-se com água o tanque do pulverizador, mantendo sempre a agitação da calda.

Andrade *et al.* (2010) destacaram que na recomendação de herbicidas considera-se apenas a seletividade desses produtos à cultura e à espécie infestante, desconsiderando seu comportamento no ambiente, o que pode promover variações na eficácia do controle de plantas daninhas e riscos de contaminação ambiental.

Quanto à toxicidade, segundo a ANVISA (2001), o alaclor pertence à classe toxicológica III e é indicado para aplicação em pré-emergência de plantas infestantes nas culturas de algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho e soja. Knapp *et al.* (2003) afirmaram que o alaclor é um herbicida moderadamente tóxico, frequentemente encontrado em águas superficiais impactadas por áreas agrícolas. Wilson *et al.* (1996), Choi *et al.* (2010), Sanches, Crespo e Pereira (2010) e Bouchonnet *et al.* (2011) afirmaram que a US EPA caracterizou o alaclor como uma substância carcinogênica e que também é conhecida como altamente tóxica, promovendo distúrbios endócrinos. Choi *et al.* (2010) explicaram que o alaclor é um poluente orgânico persistente com alta toxicidade para muitos organismos em função da forte aromaticidade e alta estabilidade química.

Andreotti *et al.* (2010) investigaram a interação entre a obesidade e o uso de pesticidas no risco de desenvolvimento de câncer nos estados de Iowa e Carolina do Norte (EUA). Constatou-se que existe correlação positiva entre o índice de massa corporal e o câncer de cólon nos homens que utilizam carbofuran, metolaclor e alaclor em suas atividades profissionais, mas não entre os não-usuários destes pesticidas. Estes resultados sugerem que esses pesticidas podem modificar o efeito cancerígeno em pessoas obesas.

De acordo com Pañuela e Barceló (1996), os herbicidas pertencentes à classe dos cloroacetanilidas são, na sua maioria, ácidos, que confere às moléculas caráter aniônico. Em condições normais de aplicação, sofrem degradação no solo formando vários metabólitos. Em sistemas aeróbios, a interação do alaclor com a matéria orgânica pode ser uma via de dissipação, muito embora outros processos estejam envolvidos, como, por exemplo, a lixiviação. Gadagbui *et al.* (2010) afirmaram que, no solo, as principais vias de dissipação do alaclor são: lixiviação, escoamento superficial e degradação microbiana.

Segundo Oliveira Jr. (1998), duas características dos herbicidas do grupo das cloroacetamidas que influenciam a lixiviação se baseiam na solubilidade em água e na

adsorção. Quanto maior a solubilidade em água, mais fracamente é adsorvido, aumentando a lixiviabilidade. Oliveira Jr. (1998) concluiu que o alaclor e o metolaclor possuem potenciais de lixiviação semelhantes e sugeriu que a sorção é mais importante do que a solubilidade no controle da lixiviação do alaclor.

Os riscos de contaminação de rios e águas subterrâneas pelo alaclor, através de processos de lixiviação, dependem de vários fatores que incluem variáveis como a taxa de aplicação, condições climáticas, propriedades do solo e teor de matéria orgânica. Outro importante aspecto com relação a este composto é o baixo ponto de pressão de vapor, que lhe confere volatilização limitada (SPAWN, HOAGLAND e SIEGFRIED, 1997).

De acordo com Xue, Shulin e Selen (1997), não foi observado comportamento adsorativo linear para o alaclor quando submetido a estudos em solos cultivados e não-cultivados. Os autores argumentam que os solos não-cultivados facilitariam a retenção do herbicida através de reações superficiais diretas com o solo. A mobilidade do alaclor seria, então, inversamente proporcional a sua capacidade adsorativa. No entanto, foi constatado que este herbicida apresenta certa mobilidade em solos arenosos (CLAY *et al.*, 1997). Quanto à persistência, estudos de campo realizados por Clay *et al.* (1997) e Xue, Shulin e Selen (1997) mostraram que a meia-vida do alaclor varia entre no mínimo 22 dias a no máximo 320 dias para solos em condições de incubação aeróbias e anaeróbias, respectivamente.

Mueller, Shaw e Witt (1999) estudaram a dissipação de acetoclor, alaclor, metolaclor e dimetenamida em solos de três estados americanos (Kentucky, Mississippi e Tennessee) por dois anos. Concluíram que a ordem crescente de meia-vida foi de 6,3 dias para acetoclor e alaclor, aproximando-se do que fora constatado por Beestman e Deming (1974); observaram cinética de primeira ordem e tempo de meia vida de $7,8 \pm 0,3$ dias para o alaclor. Segundo Streck (2003), a meia-vida do alaclor no solo é de 14 dias e Clay, Clay e Moorman (2004) apresentaram o período de 4 a 50 dias.

Javaroni, Landgraf e Rezende (1999) estudaram o tempo de permanência dos herbicidas atrazina e alaclor em solos preparados para o cultivo de cana-de-açúcar e observaram maior velocidade de dissipação para o alaclor comparado à atrazina.

Sopeña, Maqueda e Morillo (2009), visando selecionar a melhor composição da formulação necessária para ampliar a duração do controle das plantas daninhas e evitar o uso de maior quantidade de aplicações de herbicida, que poderia ocasionar a contaminação ambiental, observaram que as características dos solos têm importante papel no controle das plantas daninhas pelo alaclor. Testaram-se dois solos (arenoso e argiloso) e observou-se que a persistência foi maior para os solos com maior conteúdo de matéria orgânica.

Além do efeito poluidor no solo, o alaclor foi detectado em águas naturais nos Estados Unidos (BOPARAI *et al.*, 2006) e na Europa (CLAVER *et al.*, 2006). De acordo com Schwab, Splichal e Banks (2006a), mesmo quando aplicado de acordo com as

recomendações, pode resultar na contaminação das águas superficiais e subterrâneas, representando, assim, preocupação de saúde pública. A US EPA caracteriza o alaclor como possível composto responsável pelo desencadeamento de câncer em humanos (BARREIRO et al., 2000).

Abrantes, Pereira e Gonçalves (2010) constataram a presença de concentrações de alaclor na água superficial, subterrânea, sedimentos e em espécies de peixes do Lago Vela, em Portugal. Os resultados mostraram acúmulo do alaclor no predador e em espécies de peixes bentônicos, o que poderia representar risco aos consumidores humanos e, particularmente, aos predadores destes peixes, como é o caso de pássaros.

Barrek *et al.* (2009) mostraram que a atrazina, o alaclor e o isoproturon estiveram presentes em 100, 95,4 e 31,8%, respectivamente, das amostras de águas superficiais da região de Rhône-Alpes (França), a concentrações acima de 1,2; 0,6 e 0,6 mg L⁻¹, respectivamente.

3.6 Comportamento de pesticidas no solo

Segundo Castro (2005), Colina *et al.* (2005), Li, Xing e Torello (2005), Rossi, Alves e Marques Jr. (2005) e Verdejo *et al.* (2008), os pesticidas, quando aplicados ao solo, podem ser absorvidos pelas plantas, volatilizados para a atmosfera, fotodegradados pelo sol ou adsorvidos às partículas do solo. O comportamento do pesticida no solo depende muito de suas características, do tipo e características do solo e das condições climáticas. No solo, os pesticidas podem sofrer sorção nas partículas, podem ser degradados em outras formas químicas por processos químicos, físicos e/ou microbiológicos, lixiviados até as águas subterrâneas ou transferidos da água superficial à água subterrânea, causando impactos na saúde pública (CHENG et al., 2010; BOUCHONNET et al., 2011). Esses processos ocorrem simultaneamente e estão sujeitos a complexas interações. Dentre os principais fatores que influenciam esses processos, Chen (1990) e Lavorenti *et al.* (1997) destacaram: propriedades físico-químicas dos pesticidas; atributos físicos e químicos dos solos; características climáticas e geológicas do local; e práticas de manejo do solo e dos pesticidas.

Na Figura 2 verifica-se que, no solo, os pesticidas são afetados pela influência simultânea da adsorção-dessorção, lixiviação, volatilização e fenômenos bióticos e abióticos de degradação.

Li, Xing e Torello (2005) afirmaram que as propriedades físico-químicas dos pesticidas têm grande influência em seu comportamento no ambiente. Por exemplo, se um pesticida possui alta solubilidade e baixa taxa de degradação, pode ter alta propensão a lixiviar em solos arenosos irrigados. Por outro lado, se o pesticida é insolúvel e fortemente

ligado às partículas do solo, quando aplicado a solos argilosos, pode potencialmente estar localizado na superfície do solo ou ser perdido por escoamento superficial.

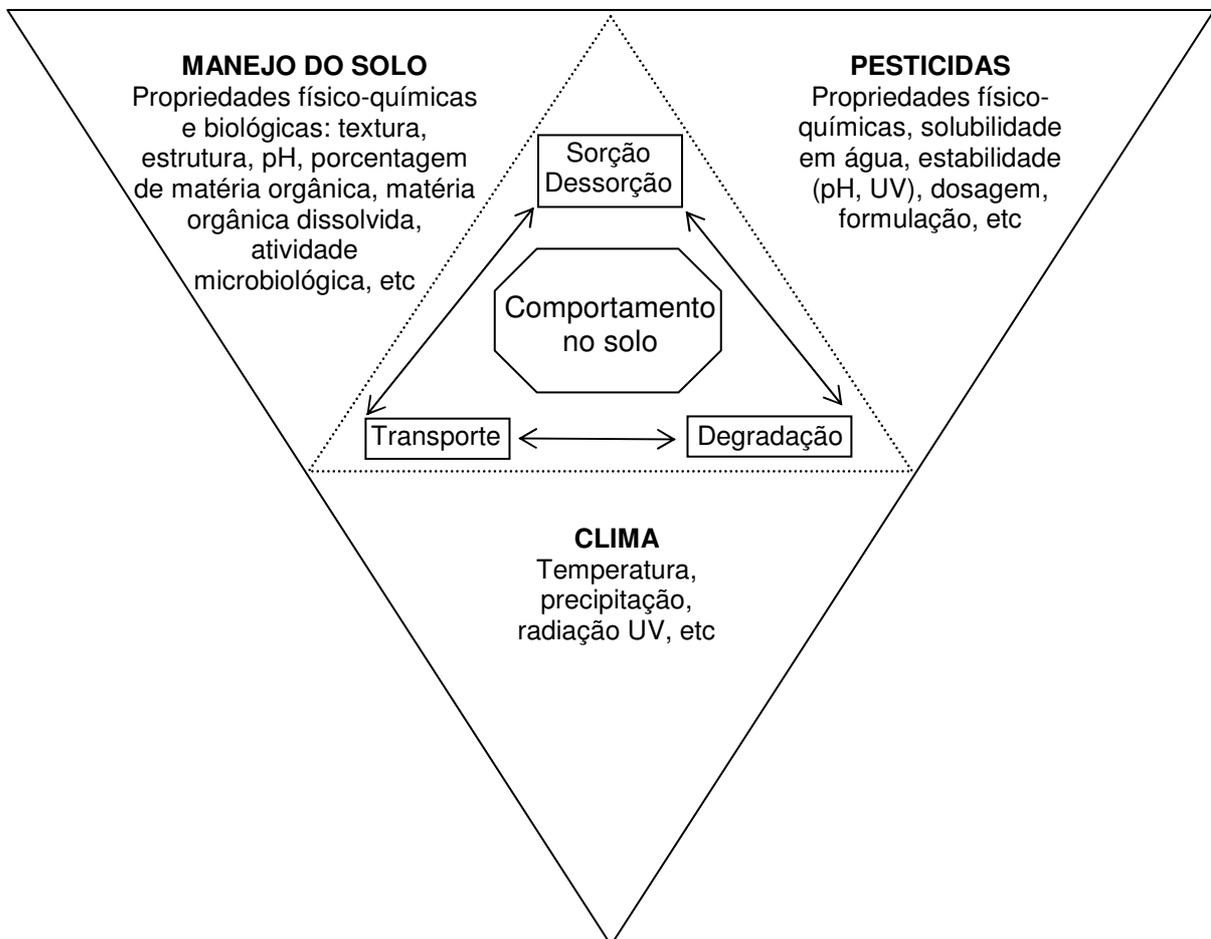


Figura 2 Processos e fatores que afetam o comportamento de pesticidas no solo. Adaptado de Cornejo *et al.* (2005) e Muller, Magesan e Bolan (2007).

De acordo com Firmino *et al.* (2008), a adsorção e a dessorção de herbicidas regulam o fenômeno de retenção, influenciando o transporte, a transformação e a biodisponibilidade dessas moléculas no solo.

Sopeña, Maqueda e Morillo (2009) explicaram que a disponibilidade e a persistência de um herbicida no ambiente, seja na planta ou no solo, para efetivo controle de plantas daninhas também significa que o herbicida está potencialmente disponível para o transporte pela via aquosa do solo.

A poluição difusa via percolação, escoamento superficial, drenagem e aerossóis explica apenas parte dos pesticidas encontrados em amostragens de águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo. De acordo com Mailet-Mezeray e Thierry (2004), alguns estudos demonstraram que 40-90% da água superficial contaminada por pesticidas está relacionada às perdas diretas: extravasamento do tanque de pulverização durante o

abastecimento, defeitos nos sistemas de aspersão do pulverizador, água de lavagem do pulverizador, etc (RAMWELL et al., 2004, CRUZ et al., 2010).

Kaushik *et al.* (2010) complementaram que os pesticidas atingem os ecossistemas aquáticos pela aplicação direta, deriva do pulverizador, pulverização aérea, precipitação atmosférica, erosão do solo, escoamento superficial proveniente de áreas agrícolas, descargas industriais e domésticas, esgotos, lixiviação, manejo inadequado das embalagens e da lavagem dos equipamentos utilizados na aplicação destes pesticidas.

No que se refere à biodegradação, embora a contaminação por pesticidas possa ser biodegradada, altas concentrações podem inibir a atividade microbiana, resultando em taxa de degradação mais lenta e aumento da mobilidade (ABHILASH e SINGH, 2008).

Outro importante componente na análise do comportamento de herbicidas é o movimento em solos, que pode ocorrer em solução ou através de fluxo de massa e difusão, quando aqueles se encontram adsorvidos pela matéria orgânica. Difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada como resultado do movimento molecular ao acaso, causado por sua energia térmica. O fluxo de massa ocorre como resultado de forças externas agindo como carregadores dos herbicidas. A soma dos processos de fluxo de massa e difusão determina a velocidade do movimento dos herbicidas no solo (JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1999).

Considerando que a maioria dos pesticidas é encontrada em profundidades médias do solo, os resíduos de pesticidas constituem a principal fonte de contaminação de águas subterrâneas e de contaminação de culturas agrícolas (MAJUMDAR e SINGH, 2007).

Uma das alternativas que pode minimizar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas é, de acordo com Abhilash e Singh (2008) e Cruz *et al.* (2011), a aplicação de resíduos agrícolas, que contribuem com matéria orgânica e nutrientes que podem alterar o comportamento de pesticidas no solo. Além disso, segundo os autores, resíduos agrícolas são fonte de microrganismos (bactérias, actinomicetos e fungos), capazes de mineralizar poluentes a compostos menos tóxicos como CO₂ e H₂O, ou ainda, retê-los na matriz orgânica do solo, reduzindo a biodisponibilidade (GONÇALVES, 2010).

O alaclor, de acordo com Schwab, Splichal e Banks (2006a), é dissipado no solo em função de processos de fotodecomposição, volatilização, degradação química, degradação microbiológica e lixiviação.

3.6.1 Adsorção e dessorção

O termo sorção tem sido utilizado para caracterizar o processo de imobilização das moléculas de pesticidas pelos constituintes do solo, de forma reversível ou parcialmente irreversível, por abranger processos de adsorção, absorção, dessorção e precipitação

(KOSKINEN e HARPER, 1990). Streck (2003) complementou que a adsorção, assim como o processo reverso, dessorção, determina a divisão entre a fase dissolvida e a gasosa e as fases móveis e imóveis.

Segundo Rijtema, Groenendijk e Kroes (1999), o termo adsorção refere-se à transferência de compostos de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida. O processo normalmente pode ser explicado pela atração elétrica da superfície do sólido com uma carga elétrica negativa.

Sparks (2003) explicou que a adsorção pode ser definida como a acumulação de uma substância ou material em interface entre a superfície de um sólido e uma solução. Pode ainda incluir a remoção de moléculas de um soluto (uma substância dissolvida em um solvente) de uma solução, de um solvente (fase contínua de uma solução, na qual um soluto é dissolvido) de uma superfície de um sólido e a atração de uma molécula de um soluto a uma superfície. A adsorção, a precipitação em superfícies e a polimerização são todos exemplos de sorção, termo geral usado quando não se conhece o mecanismo de retenção em uma superfície.

De acordo com McCarthy e Zachara (1989), Sparks (2003) e Cornejo *et al.* (2005) a sorção afeta o comportamento de compostos orgânicos no solo, pois determina o movimento, a atividade biológica e a persistência. A adsorção faz com que a disponibilidade do composto para a lixiviação, biodegradação e volatilização diminua, enquanto que a dessorção indica que o pesticida está disponível para o transporte e os processos de degradação. Além disso, o entendimento da adsorção e dessorção de um herbicida no solo é essencial para se prever a eficiência no controle de plantas daninhas, principalmente quando o herbicida é aplicado em pré-emergência (PROCÓPIO, SILVA e PIRES, 2002).

De acordo com Firmino *et al.* (2008), em razão da grande variabilidade nas características físicas, químicas e biológicas entre os solos, é esperado que a natureza e a intensidade dos processos de sorção também sejam distintas. Assim, é de fundamental importância o conhecimento das características físico-químicas do solo para que se possa estimar o comportamento do herbicida no ambiente, possibilitando o uso correto, a minimização dos impactos ambientais e a maior eficiência na utilização do produto.

Segundo Muller, Magesan e Bolan (2007), os fatores chave que determinam a sorção de pesticidas no solo incluem matéria orgânica e conteúdo de argila, pH do solo, conteúdo de água, temperatura do solo e estrutura do pesticida. Fatores estruturais influenciam o processo de sorção assim como o tamanho molecular do pesticida, hidrofobicidade, carga molecular, ponte de hidrogênio e interações dos fragmentos moleculares.

Segundo Javaroni, Landgraf e Rezende (1999) e Oliveira Jr e Regitano (2009), a adsorção pela matéria orgânica do solo parece ser o principal mecanismo que rege a persistência, a degradação, a biodisponibilidade, a lixiviação e a volatilidade dos herbicidas.

Os autores explicaram que a adsorção reduz a concentração desses compostos na fração solubilizada do solo, removendo parte de sua ação potencial. O resultado é observado pelo decréscimo da disponibilidade biológica, na aceleração da velocidade de degradação química ou, simplesmente, no retardamento do movimento de lixiviação.

Os testes de adsorção e dessorção podem ser feitos pelo método “*batch*”, também conhecido como método do equilíbrio (BARIZON et al., 2006) que, segundo Pignatello (2000), consiste na determinação da quantidade sorvida por meio da diferença entre a concentração da solução inicial do pesticida e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio com o solo. O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples, como *Freundlich* e *Langmuir*, fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida, assim como o grau de linearidade desta reação. No entanto, por considerar a adsorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio, este método tem sido questionado (CHEN e WAGENET, 1997; FORTIN, JURY e ANDERSON, 1997). Segundo Schwab, Splichal e Banks (2006b), as isotermas de sorção mais utilizadas para pesticidas são as representadas pela equação de *Freundlich*, pois descreve uma sorção em que os sítios não apresentam homogeneidade e pode ocorrer formação de várias camadas de soluto no substrato. Uma das maiores desvantagens deste modelo é que não prediz o máximo de adsorção (SPARKS, 2003).

De acordo com Barizon *et al.* (2006), outro método utilizado para determinar a capacidade de sorção dos solos é o método do fluxo em colunas de vidro preenchidas com solo, também conhecido como coluna de leito fixo. Nesse método, uma solução com concentração conhecida do pesticida é percolada através da coluna. O movimento da molécula do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até à saída na base da coluna, que, normalmente, mede 0,2 m, pode ser descrito por uma curva de eluição, ou “*breakthrough curve*”. Esta técnica tem sido bastante utilizada para avaliar a lixiviação e a redistribuição de pesticidas no solo, auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de pesticidas, como, por exemplo, o não-equilíbrio químico e físico (BASKARAN et al., 1996a).

Casagrande e Soares (2009) afirmaram que os métodos do equilíbrio e coluna de fluxo, ambos realizados em laboratório, têm sido utilizados com maior frequência em estudos de adsorção-dessorção. No entanto, destacaram que, mesmo que estudos comparativos tenham mostrado similaridades entre os resultados obtidos a partir dos dois métodos de avaliação, nem sempre eles podem ser diretamente comparáveis por representarem sistemas totalmente distintos: avaliação do comportamento da adsorção de soluto por suspensões em sistema fechado, no caso do método do equilíbrio e avaliação da sorção e difusão de solutos em sistema aberto, no caso das colunas.

A adsorção e a dessorção do herbicida alaclor não tem sido muito documentada na literatura. Alguns pesticidas são mais comumente investigados, como é o caso da atrazina

(DRORI, AIZENSHTAT e CHEFETZ, 2005; SINGH, 2009; BRICEÑO et al., 2010; DENG et al., 2010; SUN et al., 2010; ZHENG et al., 2010) e do diuron (BAYO, NOGALES e ROMERO, 2009; DORES et al., 2009; CABRERA et al., 2010; DOUSSET et al., 2010; PIÑEIRO et al. 2010; SILVA, LOURENCETTI e DORES, 2010).

Schwab, Splichal e Banks (2006b) estudaram a sorção da atrazina e do alaclor no solo e nos sedimentos do aquífero e constataram que houve mais sorção de alaclor do que de atrazina. Os coeficientes de sorção para atrazina foram de 2 a 5 vezes maiores para o solo em relação ao sedimento do aquífero, enquanto que para o alaclor estes coeficientes foram de 4 a 20 vezes maiores.

Segundo Koskinen *et al.* (2003), a adsorção e a biodisponibilidade do alaclor podem estar relacionadas com o conteúdo de matéria orgânica, conteúdo de argila, capacidade de troca de cátions e uso do solo. À medida que o teor de matéria orgânica e o conteúdo de argila do solo aumentam, a adsorção aumenta e a biodisponibilidade diminui (PETER e WEBER, 1985). Esta relação foi confirmada por Oliveira Jr. e Regitano (2009), que constataram correlação linear entre os valores de coeficiente de adsorção e os teores de carbono orgânico do solo, ou seja, à medida em que há aumento no teor de carbono orgânico no solo, há aumento no coeficiente de adsorção do herbicida.

De acordo com Laabs e Amelung (2005) e Barizon *et al.* (2006), a adsorção e a dessorção dos pesticidas no solo estão entre os principais mecanismos envolvidos na lixiviação de agroquímicos, porque esses processos influem na concentração destas moléculas na solução de solo e, conseqüentemente, na dissipação no solo. Desta maneira, os processos relacionados com estes fenômenos devem ser explorados para permitir o entendimento do processo de transporte destas moléculas através do solo.

Neste sentido, Cornejo *et al.* (2005) e Oliveira Jr. e Regitano (2009) destacaram que enquanto a adsorção de compostos químicos orgânicos por solos e seus constituintes têm sido extensivamente documentada, a dessorção é muito menos entendida.

3.6.2 Lixiviação

Segundo Si *et al.* (2006), a lixiviação de pesticidas em áreas agrícolas tem recebido mais atenção nos últimos tempos, tendo em vista a preocupação com a contaminação das águas subterrâneas.

Rossi, Alves e Marques Jr. (2003) destacaram que os atributos do solo que mais influenciam a lixiviação dos herbicidas são: conteúdo e tipo de matéria orgânica, composição e distribuição do tamanho das partículas do solo, pH, densidade do solo, tamanho e distribuição dos poros. Oliveira Jr. e Regitano (2009) ressaltaram que as duas

propriedades mais importantes para o processo de lixiviação são a sorção e a meia-vida do produto.

As cloroacetamidas são sorvidas em quantidades moderadas nos colóides do solo e, segundo Van Rensburg e Van Dyk (1986), o pH deste não afeta o processo. Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveira Jr. (1998). De acordo com Van Rensburg e Van Dyk (1986), um fator que exerce influência no processo de lixiviação é a temperatura: o aumento da temperatura exerce efeito indireto sobre a sorção, pelo aumento da solubilidade das moléculas, podendo aumentar a lixiviação e diminuir a adsorção dos herbicidas no solo.

De acordo com Landry, Dousset e Andreux (2004), a realização de ensaios de lixiviação em laboratório permite o controle dos parâmetros como temperatura, conteúdo de água e permite estudar a influência do tipo de solo na migração do herbicida enquanto elimina-se a variação climática. Os mesmos autores, realizando estudo semelhante, mas em campo, observaram que a mobilidade do diuron em condições naturais é maior do que a da orizalina, concordando com os resultados obtidos em laboratório (LANDRY, DOUSSET e ANDREUX, 2006).

Fawcett, Christensen e Tierney (1994) mostraram que 60 a 90% das perdas das cloroacetamidas, como metolaclor e alaclor, ocorrem na fase aquosa. As concentrações dos herbicidas sorvidos aos sedimentos são maiores do que aquelas dissolvidas na solução do solo, mas isso ocorre porque a quantidade de água é muito grande em relação a de sedimentos carregados.

Laabs, Pinto e Zech (2002) encontraram alaclor, atrazina, metolaclor, trifluralin e a simazina no percolado de um lisímetro de 95 cm de profundidade, indicando, assim, que a poluição não-pontual de águas subterrâneas pode estar acontecendo em áreas tropicais do Brasil.

De acordo com Christiansen *et al.* (2004), quando comparados com os métodos de adsorção-dessorção em batelada, os macroporos têm papel significativo em muitos contextos, como é o caso da maior infiltração e conseqüentemente maior transferência de pesticidas e outros poluentes através do solo para as águas subterrâneas. Estes métodos podem prover informação detalhada do fenômeno de sorção e transporte sob condições dinâmicas que, além disso, são próximas das condições de campo. Os autores afirmaram que além de estudos de cinética de sorção e dispersão de água no solo, outro importante estudo que pode ser realizado é a medição da mobilidade de resíduos de pesticidas no solo, que pode ser importante para a avaliação do risco e modelos de remediação.

Oliveira Jr e Regitano (2009) explicaram que o critério mais adotado para classificar pesticidas de acordo com seu potencial de lixiviação é o índice de GUS, proposto por Gustafson (1989), conforme a Equação 1:

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{OC}) \quad \text{Eq. (1)}$$

em que,

GUS - índice empírico adimensional;

K_{OC} - Coeficiente de distribuição normalizado pelo teor de carbono orgânico do solo ($L \text{ kg}^{-1}$), representa a sorção do pesticida no solo;

$t_{1/2}$ - tempo de meia-vida (dias).

De acordo com este critério, pesticidas com $GUS < 1,8$ são considerados não-lixiviáveis, como é o caso do cletodin, diquat, glifosato, lactofen, paraquat, trifluralin, etc; ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviáveis, como é o caso do alaclor, atrazina, bentazon, fomesafen, imazapir, etc. Segundo os autores, aqueles com valores compreendidos na faixa de 1,8 e 2,8 são considerados de transição, ou seja, de comportamento intermediário, como é o caso do 2,4-D, clomazone, cianazina, linuron, etc.

Barizon *et al.* (2006) e Muller, Magesan e Bolan (2007) explicaram que para estudar os processos físico-químicos inerentes ao movimento de pesticidas no solo tem-se utilizado o deslocamento miscível, a partir do qual é possível obter curvas de eluição que relacionam a concentração do pesticida no lixiviado em determinado momento (normalizado pela concentração inicial - C_0), pelo volume de poros do líquido percolado.

Corrêa *et al.* (1999) e Barizon *et al.* (2006) afirmaram que em função da atenção pública voltada para os riscos de contaminação dos recursos hídricos, vários modelos matemáticos teóricos foram desenvolvidos para avaliar o destino dos pesticidas no solo. Benedí *et al.* (2005b) explicaram que existem quatro principais processos que controlam o movimento de contaminantes no solo: advecção ou convecção, dispersão, difusão molecular e reação ou transformação. Corrêa *et al.* (1999) afirmaram que o modelo dispersivo-convectivo tem demonstrado eficiência para prever o comportamento de poluentes no solo. A equação diferencial geral do modelo para o caso de escoamento na vertical em um solo saturado resulta, como principais parâmetros, no coeficiente de dispersão hidrodinâmica e no fator de retardo, caso haja interação do produto com a fase sólida do solo (VAN GENUCHTEN e WIERENGA, 1976), conforme a Equação 2:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. (2)}$$

em que,

C - concentração do pesticida na fase líquida do solo (mg L^{-1});

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$);

x - distância percorrida pelo produto (m);

t - tempo (s);

v - velocidade média da solução do poro (m s^{-1});

R – fator de retardo (adimensional).

O fator de retardo é calculado pela Equação 3:

$$R = 1 + \frac{\rho \cdot kd}{\theta} \quad \text{Eq. (3)}$$

em que,

ρ - densidade do solo (kg m^{-3});

kd - coeficiente de partição do produto entre as fases líquida e sólida do solo;

θ - umidade volumétrica do solo ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$).

Segundo Baskaran *et al.* (1996b), a técnica do deslocamento miscível auxilia no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de pesticidas e outros solutos, como é o caso do não-equilíbrio químico e físico.

O não-equilíbrio químico e físico observado nos experimentos com colunas de solo pode estar associado aos processos de sorção e de transporte, respectivamente (BARIZON *et al.*, 2006). Modelos de não-equilíbrio químico consideram instantânea a adsorção em alguns dos sítios sortivos, enquanto que a sorção nos sítios remanescentes é ditada por um modelo cinético de primeira ordem (CAMERON e KLUTE, 1977). O não-equilíbrio físico, por sua vez, normalmente é modelado utilizando formulação que considera duas regiões de água (móvel e imóvel): enquanto a relação entre a fase móvel e a sorvida é dependente do tempo, a taxa de transferência de massa é proporcional ao desvio do equilíbrio (BARIZON *et al.*, 2006). Os termos “*two-site*” e “bicontínuo” são utilizados para modelos em que a sorção ocorre em dois tipos de sítios. Fortin *et al.* (1997), Sparks (2003) e Barizon *et al.* (2006) explicaram que a sorção pode acontecer em série ou em paralelo, com um sítio de sorção em equilíbrio com a fração na solução do solo e outro sítio representa o processo difusivo de transferência de massa, ou seja, trata-se de um componente relacionado com a cinética de sorção.

Embora o não-equilíbrio químico e físico seja baseado em diferentes conceitos, podem ser colocados na mesma forma adimensional para condições de sorção linear e condições de fluxo de água em estado estacionário (van GENUCHTEN e WAGNET, 1989). O modelo de não-equilíbrio de dois sítios faz uma distinção entre o tipo-1 (equilíbrio) e o tipo-2 (cinética de primeira ordem) dos sítios de sorção (van GENUCHTEN e WAGNET, 1989). Quando há fluxo de água em estado estacionário em solo homogêneo, o transporte de um soluto sorvido linearmente é dado pelas Equações 4 e 5:

$$\left(1 + \frac{fp_b K_d}{\theta}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\omega p_b}{\theta} [(1-f)K_d c - s_k] - \mu_l c - \frac{fp_b K_d \mu_{s,e} c}{\theta} + Y_l(x) + \frac{fp_b Y_{s,e}(x)}{\theta}$$

Eq. (4)

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \omega [(1-f)K_d c - s_k] - \mu_{s,k} s_k + (1-f)Y_{s,k}(x)$$

Eq. (5)

em que,

ω - coeficiente da cinética de primeira ordem (T^{-1});

f - fração de sítios trocáveis que estão sempre em equilíbrio;

e - sítios de equilíbrio;

k - cinética de sorção.

Corrêa *et al.* (1999) destacaram que, a partir dos parâmetros D e R é possível conhecer a capacidade de movimentação dos poluentes no solo e, conseqüentemente, a disponibilidade do pesticida para o sistema radicular das plantas e seu potencial de contaminação.

Segundo Benedí *et al.* (2005a) e Melo *et al.* (2006), o R está diretamente relacionado com a velocidade de deslocamento de um determinado soluto quando comparado ao fluxo de água. Correia, Langenbach e Campos (2010) complementaram que R está diretamente relacionado à capacidade de sorção/retenção do produto estudado às partículas do solo e, de acordo com Valocchi (1984), representa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante, sendo a primeira menor quando há interação entre os solutos e os componentes da fase sólida do solo. Os solutos que se movem em velocidade mais lenta que o fluxo de água, ou seja, com características de sorção, apresentam o valor de R superior à unidade. Os solutos que não apresentam características de sorção têm valor de R igual à unidade, enquanto que valores de R menores do que a unidade são indicativos de solutos que se movem em velocidade maior do que o fluxo de água, geralmente em função do tamanho ou repulsão aniônica (BENEDÍ *et al.*, 2005a; MILFONT *et al.*, 2006; CARMO *et al.*, 2010).

Segundo Correia, Langenbach e Campos (2010), o D propicia a medida da dispersão do contaminante pelo solo. Oliveira *et al.* (2004) complementaram que este parâmetro representa o efeito combinado da dispersão mecânica e da difusão iônica. A dispersão mecânica caracteriza-se por movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução através de poros individuais e entre poros de diferentes tamanhos, formas e direções, enquanto que a difusão iônica origina-se devido à existência de gradientes de concentração (NIELSEN, van GENUCHTEN e BIGGAR, 1986).

Outro parâmetro importante é o número de Péclet. De acordo com Shackelford (1994), a importância está relacionada à predominância entre a convecção e a difusão -

dispersão no transporte de solutos. O número de Péclet baseia-se na relação entre a velocidade do percolado pela distância percorrida pelo percolado e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, conforme Equação 6.

$$Pe = \frac{Vel_{real} x}{D} \quad \text{Eq. (6)}$$

em que,

Pe – número de Péclet;

Vel_{real} - velocidade média do percolado;

x - comprimento da coluna de solo;

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

Se, $Pe > 10$, há predominância da convecção; se, $Pe < 10$, há predominância da difusão - dispersão (COSTA, ANTONINO e NETTO, 2006).

Segundo Streck (2003), grande parte dos pesticidas é fortemente adsorvido na matriz do solo e seu deslocamento é muito lento. Em muitas instâncias, no entanto, pequena fração dos pesticidas aplicados passa muito rapidamente através das camadas do solo. Considerando que esta fração é consideravelmente menos susceptível à degradação, pode causar poluição da água subterrânea. Este fenômeno é conhecido como transporte preferencial ou transporte pelos caminhos preferenciais.

3.6.3 Degradação

Segundo Streck (2003) e Cheng *et al.* (2010), as substâncias formadas a partir da degradação podem ser também perigosas. A degradação pode ser biótica ou abiótica e, no geral, as duas formas acontecem ao mesmo tempo. A segunda forma (abiótica) é mais importante em profundidades mais rasas do solo, enquanto que a degradação biótica é dominante na região das raízes, onde a atividade biológica é alta.

Ensz, Knapp e Graham (2003) concluíram que a degradação do alaclor ocorre por um processo de cometabolismo. De acordo com os autores, nenhum microrganismo capaz de mineralizar ou usar o alaclor como única fonte de carbono foi encontrado. A presença de outras fontes de carbono, como por exemplo, a glicose, aumentou a habilidade de mineralização pelos microrganismos, sugerindo que estes não atacam o anel aromático do alaclor.

Schwab, Splichal e Banks (2006a) estudaram em laboratório a degradação da atrazina e do alaclor em amostras de aquífero saturado e solo. Em todas as condições a atrazina foi mais persistente do que o alaclor. O aumento da temperatura exerceu pequeno

efeito sobre a dissipação da atrazina, enquanto que para o alaclor, aumentou as taxas de degradação, especialmente nos tratamentos que trabalharam com solo esterilizado. A adição de carbono e nitrogênio prolongou o período inicial de degradação, que foi mais lenta na água do aquífero do que no solo. Concluiu-se que o alaclor é muito menos recalcitrante e que a poluição da água subterrânea por fontes não-pontuais não representa uma preocupação séria a longo-prazo.

Em estudos conduzidos para avaliar a persistência de diferentes cloroacetamidas, a ordem crescente de degradação (50% da dose aplicada) foi de 6,3 dias para o acetoclor e alaclor, 7,3 dias para o dimethenamid e 13,7 dias para o metolaclor (MUELLER, SHAW e WITT, 1999).

Segundo Streck (2003), a completa decomposição de pesticidas potencialmente perigosos é mais efetiva na degradação microbiana, que pode resultar em reações de polimerização e conjugação, com conseqüente incorporação dos pesticidas na matéria orgânica. Este processo de degradação biológica depende do tipo de solo, temperatura, conteúdo de água e disponibilidade de nutrientes, além da concentração do pesticida.

Beestman e Deming (1974) e Chan e Cheng (1977) observaram que a degradação do alaclor é mais rápida em condições aeróbias (72%) do que em condições anaeróbias (30%). Novick, Mukherjee e Alexander (1986) verificaram que a lenta mineralização do alaclor em diferentes solos indica que a mineralização não é o meio predominante de remoção do alaclor do solo. Jordan (1978) ressaltou predominante adsorção do alaclor em solos com altos teores de argila e matéria orgânica quando comparados com outros tipos de solos. Neste sentido, Barreiro *et al.* (2000) destacaram que embora a persistência do alaclor no ambiente seja limitada (cerca de 15 dias), sua completa mineralização a CO₂, H₂O e NH₃ é difícil sob condições naturais e que, até o momento, nenhum microrganismo capaz de mineralizar completamente o alaclor foi identificado, demonstrando a alta resistência à biodegradação.

Por outro lado, Cruz *et al.* (2010) e Gadagbui *et al.* (2010) afirmaram que a biodegradação é o mecanismo mais simples e significativo para o controle e a dissipação do alaclor em solos agrícolas. De acordo com os autores, a degradação biológica a partir da decolorinização leva à formação do metabólito conhecido como ácido sulfônico etano, que é mais polar do que o alaclor e tem sido encontrado em águas superficiais com mais frequência e em maiores concentrações do que o próprio herbicida.

Sethi e Chopra (1975) observaram que a degradação do alaclor aumentou com o tempo e também aumentou com a elevação do pH, o que indica que os íons OH⁻ de solos alcalinos foram mais efetivos na quebra do composto.

A fotodegradação do alaclor também tem sido observada e relatada como significativa (RYU, KIM e KIM, 2003). Cinco compostos do alaclor foram produzidos a partir da fotodegradação: (I) - N-[(2,6-dietil-fenil)-acetamida]; (II) - [2-cloro-N-(2,6-dietil-fenil)-

acetamida], (III) - [2,6-dietil-N-(metoximetil)-anilina], (IV) - [1-cloroacetil-2,3-diidro-7-etil-lindole] e (V) - (2,6-dietilanilina). De acordo com Schwab, Splichal e Banks (2006b), estes mesmos produtos foram observados a partir da degradação biológica do alaclor.

Chirnside, Ritter e Radosevich (2009) estudaram a biodegradação do alaclor e observaram dois metabólitos durante o período de incubação: 2-cloro-2,6-dietilacetamida e 2,6-dietilanilina. Observou-se que o primeiro foi rapidamente transformado no segundo e que este foi o principal metabólito da degradação do alaclor. A degradação do pesticida apresentou tempo de meia-vida de 9 dias, aproximadamente.

3.6.4 Volatilização

Segundo Streck (2003) e Muller, Magesan e Bolan (2007), dependendo da pressão de vapor e das condições do solo e do ambiente, a difusão através dos poros do solo pode contribuir com o fluxo total considerado, sendo que outros componentes do fluxo, como convecção, dispersão e difusão na fase líquida podem ser negligenciados. A volatilização da superfície do solo e da planta logo após a aplicação, assim como resultante da deriva, pode causar perdas significativas para a atmosfera.

De acordo com Dailey Jr. (2004) e Bedos *et al.* (2009), a volatilização não é apenas uma forma de perda de pesticidas, mas também pode afetar o bem-estar humano e contribuir para a poluição ambiental da atmosfera e de águas superficiais e subterrâneas, como consequência da precipitação. Esta volatilização pode chegar a até 90% da dose aplicada (BEDOS *et al.*, 2002).

Hayward, Gouin e Wania (2010) realizaram coletas de ar em Egbert, Otario, região agrícola localizada no norte de Toronto, entre março de 2006 e setembro de 2007. Os autores verificaram que o fungicida clorotalonil estava presente em maior abundância, excedendo 2000 pg m^{-3} no verão. Também abundantes no verão, encontrou-se 400 a 600 pg m^{-3} dos herbicidas atrazina, alaclor e metolaclor.

Dores *et al.* (2009) afirmaram que algumas investigações sobre o comportamento de pesticidas em regiões tropicais indicam que a dissipação geralmente ocorre mais rapidamente do que em regiões temperadas. Segundo os autores, o que explica esta aceleração é o aumento da volatilização e das taxas de degradação química e microbiológica por conta das altas temperaturas e menores variações sazonais deste parâmetro.

Javaroni, Landgraf e Rezende (1998) afirmaram que a pressão de vapor do alaclor é de $32,2 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$, conferindo um potencial de volatilização de baixo a moderado (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

Muller, Magesan e Bolan (2007) destacaram que nenhum estudo foi realizado para analisar o impacto da irrigação com efluentes na volatilização de pesticidas orgânicos. Supõe-se que à medida que a irrigação com efluentes adiciona água ao solo, pode haver aumento na volatilização de pesticidas aplicados à superfície do solo. Por outro lado, a irrigação com efluentes adiciona matéria orgânica dissolvida, um sorvente potencial que pode reduzir as taxas de volatilização em função das trocas e da partição entre água, solo e ar.

3.6.5 Formação de resíduos ligados

De acordo com Gevaio, Semple e Jones (2000), a definição de resíduos ligados, também conhecidos como resíduos recalcitrantes, adotada pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) é: “espécies químicas originadas a partir de pesticidas, usados em práticas agrícolas, que não são extraídos por métodos que não alterem substancialmente a natureza química destes resíduos”.

Nakagawa e Andréa (1997) explicaram que os resíduos ligados são formados por ligações químicas e/ou físicas entre a molécula do pesticida e a matriz do solo, apresentando-se como relativamente estáveis.

Andréa (1992) destacou que durante o processo de dissipação, os pesticidas podem reagir com a matéria orgânica do solo de diversas maneiras e, muitas destas reações, levam à formação de resíduos. Estes resíduos podem ser do próprio pesticida e/ou de metabólitos que podem ser extraíveis ou, então, resíduos que não são extraíveis, também chamados de resíduos ligados.

Barriuso, Benoit e Dubus (2008) relataram que a presença de grupos químicos reativos, como a anilina ou fenol, tendem a formar maior proporção de resíduos ligados. Dentre os fatores ambientais que afetam a formação de resíduos ligados, a atividade microbiana tem efeito direto e significativo.

Muller, Magesan e Bolan (2007) destacaram que a irrigação com efluentes pode promover a remobilização de resíduos ligados na degradação da matéria orgânica mediada por microrganismos. Por outro lado, a introdução de compostos químicos orgânicos e inorgânicos a partir da irrigação com efluentes pode aumentar a quantidade de matéria orgânica dissolvida, induzindo a formação de resíduos ligados. Os autores explicaram que a transferência de prótons e elétrons é responsável pela formação de complexos entre pesticidas e a matéria orgânica dissolvida.

De acordo com Lerch *et al.* (2009), a primeira consequência da formação de resíduos ligados não-extraíveis é a diminuição da disponibilidade dos resíduos de pesticidas com o consequente aumento na persistência no solo. A possibilidade de reversão entre as formas

de resíduos ligados extraíveis e não-extraíveis exerce importante papel no destino de pesticidas no solo a longo prazo.

Segundo Nakagawa e Andréa (1997), uma das formas de promover a liberação de resíduos ligados é pelo calor úmido. Este processo é devido ao efeito da temperatura sobre a estrutura da matéria orgânica. Os autores citam Schnitzer e Khan (1972) que verificaram que o material húmico que compõe o solo forma uma estrutura polimérica com pontes de hidrogênio de diferentes dimensões moleculares, dando origem a uma peneira molecular, com diferentes dimensões de malha, capaz de aprisionar moléculas orgânicas, como é o caso dos pesticidas. Desta maneira, a temperatura elevada pode enfraquecer esta estrutura e permitir a liberação de resíduos ligados.

3.6.6 Escoamento superficial

Considera-se escoamento superficial o processo de desprendimento e arraste da água e partículas do solo. Além de partículas de solo em suspensão, o escoamento superficial carrega nutrientes, matéria orgânica, sementes e pesticidas, promovendo o empobrecimento gradativo dos solos, bem como o desencadeamento de processos de assoreamento, eutrofização e contaminação de corpos d'água.

Dores *et al.* (2009), em estudo realizado na região central-ocidental do Brasil, observaram o comportamento do metolaclor e do diuron no escoamento superficial. Constatou-se que a concentração de metolaclor diminuiu ao longo do período estudado (cinco meses). As perdas representaram 0,54% da quantidade de metolaclor aplicado, enquanto que as perdas foram de 13,9%, mostrando a importância de práticas para reduzir o escoamento superficial e evitar a contaminação das águas superficiais por este pesticida.

Muitos estudos relacionados com perdas de pesticidas por escoamento superficial sugerem que o manejo adequado do solo mitiga as perdas de solo, visto que os resíduos das culturas protegem o solo. No entanto, de acordo com Locke *et al.* (2008), este efeito nem sempre é observado. Os autores estudaram as perdas de clorimurrom e alaclor por escoamento superficial em solo lavrado e em solo em que os resíduos de culturas foram mantidos na superfície. Simulou-se chuva (25 mm por 20 minutos) um dia após a aplicação do alaclor (2,8 kg ha⁻¹) e do clorimurrom (5,4 kg ha⁻¹). Constatou-se que as perdas de alaclor foram maiores para os solos desprotegidos (4,5%) do que para os solos protegidos com resíduos de culturas (2,3%). Mais de um terço do total de alaclor perdido do solo desprotegido ocorreu nos primeiros instantes do escoamento superficial, enquanto que nos solos protegidos observou-se menor volume de escoamento e distribuição homogênea das concentrações de alaclor. Por outro lado, o clorimurrom apresentou maiores perdas no solo protegido do que no solo descoberto (12% e 1,5%, respectivamente), embora o volume total

de escoamento superficial tenha sido menor nas parcelas de solo protegido do que nos solos desprotegidos (10,6 mm e 13,6 mm, respectivamente). Este comportamento foi atribuído à densa cobertura do solo com material parcialmente decomposto (1652 kg ha^{-1}), que interceptou o clorimurum, um composto polar, facilmente lavado da superfície dos resíduos culturais e transportado via escoamento superficial.

3.7 Efeitos da matéria orgânica na adsorção, dessorção e lixiviação de herbicidas no solo

Dorado *et al.* (2005), Majumdar e Singh (2007) e Singh (2008) destacaram que a aplicação de material orgânico ao solo tem importante papel no manejo das perdas de pesticidas por escoamento superficial e lixiviação em áreas agrícolas, visto que altera as propriedades físico-químicas dos solos, afetando a sorção dos pesticidas.

Trabalhos relatam o papel e a importância da matéria orgânica nativa ou adicionada ao solo na adsorção e retenção de pesticidas (CELIS, BARRIUSO e HOUOT, 1998; COX *et al.*, 2001; BEJARANO, DECHO e CHANDLER, 2005; DORADO *et al.*, 2005; LI, XING e TORELLO, 2005; SONG, ABILASH e SINGH, 2008, CHEN e YANG, 2008, CRUZ *et al.*, 2010; CRUZ *et al.*, 2011). Solos com baixos teores de matéria orgânica possuem baixa capacidade de adsorção, favorecendo as perdas do produto por lixiviação (KRUEGER *et al.*, 1993) e, dependendo do mecanismo de ligação e da força de retenção dos pesticidas na matéria orgânica, estes compostos podem ter a persistência prolongada, à medida que a molécula se torna inacessível à ação de microrganismos. Assim, a adição de matéria orgânica aos solos pode ser considerada uma técnica para controlar o impacto ambiental de pesticidas.

A matéria orgânica do solo pode ser avaliada qualitativamente de acordo com a distribuição do carbono entre as frações granulométricas do solo (FELLER, 1975), e/ou com as frações separadas quimicamente (DABIN, 1976).

Guerra e Santos (2008) explicaram que no solo existe um grupo amplo de substâncias chamado genericamente de substâncias húmicas, que podem ser divididas em três frações principais: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas. Essa divisão é baseada na diferença de comportamento físico-químico dessas substâncias, conduzindo a diferentes procedimentos laboratoriais e, de acordo com a metodologia de fracionamento utilizada, essas frações podem ser devidamente ampliadas. Os autores destacaram que o material húmico é quimicamente complexo, caracterizado pela baixa solubilidade, pela irregularidade estrutural e por fortes ligações físicas e químicas entre si e com a fração mineral.

Guerra *et al.* (2008) relataram que, de acordo com a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, as substâncias húmicas representam 85 a 90% da reserva total do

carbono orgânico do solo e Martin Neto *et al.* (2007) complementaram que as substâncias não-húmicas do solo são de natureza definida, como por exemplo: aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que as substâncias húmicas não exibem características físicas e químicas específicas, como ponto de ebulição, índice de refração e composição elementar exata.

Guerra *et al.* (2008) explicaram que de acordo com os métodos de extração determinam-se os ácidos fúlvicos (solúveis em meio alcalino e em meio ácido diluído), os ácidos húmicos (solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido diluído), humina (resíduo insolúvel em meio alcalino e em meio ácido). Segundo os autores, alguns estudos acrescentam os ácidos himatomelânicos, fração constituinte dos ácidos húmicos, solúveis em etanol.

De acordo com Firmino *et al.* (2008), a adsorção de herbicidas na superfície dos colóides orgânicos e minerais do solo explica parte do comportamento apresentado por essas moléculas, dentro das diversas classes de solo, tornando-se difícil prever o comportamento desses pesticidas sem antes conhecer os fatores que agem sobre eles. Martin Neto *et al.* (2007) complementaram que algumas substâncias orgânicas, que livres seriam insolúveis em meio aquoso, interagem com a parte lipofílica das substâncias húmicas, enquanto cátions metálicos, por exemplo, complexam-se com os grupos ácidos da molécula. Dick *et al.* (2009) explicaram que os pesticidas podem interagir com estruturas solúveis de baixa massa molecular, tais como substâncias não-húmicas e ácidos fúlvicos, proporcionando o carregamento desses compostos para outros compartimentos do ambiente, como os lençóis freáticos e mananciais. Fenoll *et al.* (2011) complementaram que a intensidade e a natureza desta interação depende de fatores como: peso molecular e polaridade do pesticida.

Segundo Torrents, Jayasundera e Schmidt (1997), os herbicidas do grupo das cloroacetamidas podem ser sorvidos na matéria orgânica por transferência de carga ou forças de Van Der Waals entre o núcleo aromático e os anéis aromáticos da superfície da matéria orgânica e por pontes de hidrogênio entre o oxigênio carbonílico do grupo amida do herbicida e o hidrogênio dos grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes na superfície da matéria orgânica.

Archangelo *et al.* (2004) concluíram que os baixos valores encontrados para o coeficiente de sorção da dimetenamida indicam que esse herbicida é de pequena sorção pelos solos estudados (Latosolo Vermelho distroférico – LVdf – de textura argilosa; Latossolo Vermelho distrófico – LVd-m – de textura média; Gleissolo Melânico distrófico – GMd – de textura média; Latossolo Vermelho distrófico – LVd-a – de textura argilosa). No entanto, a avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que pode ser classificado como herbicida lixiviador apenas no solo LVdf, sendo considerado de potencial intermediário nos demais solos. O processo de dessorção foi quantitativamente menor que o de adsorção, até

72 horas após o contato entre solos e herbicidas, e a dessorção da dimetenamida é maior em camadas mais profundas no perfil do LVd-a, onde o teor de carbono orgânico é menor.

As práticas de manejo de solo podem regular as concentrações residuais de pesticidas. Dorado *et al.* (2005) verificaram que a adsorção e dessorção do alaclor foi dependente das adubações realizadas com resíduos lignocelulósicos e dejetos de gado praticadas por 16 anos. Constatou-se que a capacidade de adsorção do solo ($k_{(s)}$) seguiu a seguinte ordem: testemunha < resíduos de culturas < dejetos. Esta ordem está de acordo com o conteúdo de carbono orgânico contido nas amostras de solo. Concluiu-se que práticas agrícolas que incluem o incremento de material orgânico no solo têm efeito benéfico no controle da lixiviação e sorção de pesticidas.

Abhilash e Singh (2008) utilizaram o bagaço da cana-de-açúcar para o biotratamento de um solo contendo 50 mg kg^{-1} de lindano. O solo tratado com lindano recebeu diferentes concentrações de bagaço de cana (10, 20, 30, 40 e 50% de peso seco) e foi avaliado em diferentes períodos (0, 3, 7, 45 e 60 dias). O tratamento com 50% de bagaço de cana resultou em mais de 53% de degradação do pesticida na parte superior da coluna e mínima lixiviação na parte inferior da coluna (0,002%). De forma semelhante, incremento substancial de biomassa microbiana foi detectado no solo em estudo. Concluiu-se que o bagaço de cana pode acelerar a degradação do lindano pelo incremento da atividade microbiana e prevenir a mobilidade dos pesticidas na coluna de solo pela via da adsorção.

Outro estudo importante realizado para avaliar o efeito da incorporação de resíduos ao solo para fins de absorção e biodegradação de pesticidas foi realizado por CRUZ *et al.* (2010) e CRUZ *et al.* (2011). Os autores avaliaram a incorporação de resíduos de madeira (pinho e carvalho) na imobilização e biodegradação do alaclor no solo e observaram que houve efeito na cinética de degradação. Concluiu-se que a incorporação de resíduos de madeira foi interessante para limitar a lixiviação dos pesticidas no solo, em detrimento dos processos de biodegradação.

Muller, Magesan e Bolan (2007) concluíram que existe uma carência em informações experimentais que retratem a influência do uso de água residuária no comportamento de pesticidas no solo. A maioria dos projetos estuda o impacto da irrigação com efluentes nas propriedades do solo que, indiretamente, afeta o comportamento dos pesticidas. Além dos efeitos da aplicação de águas residuárias no solo e nas culturas, estudos mais recentes têm investigado o potencial de poluição difusa de nutrientes e sedimentos, como é o caso dos trabalhos que utilizaram água residuária de suinocultura de Gomes *et al.* (2004), Caovilla *et al.* (2005), Anami *et al.* (2007), Dal Bosco *et al.* (2008), Anami *et al.* (2008), Prior *et al.* (2009), Caovilla *et al.* (2010), Doblinski *et al.* (2010), Sampaio *et al.* (2010a), Sampaio *et al.*, (2010b), Smanhotto *et al.* (2010), Maggi *et al.* (2011). Dentre as águas residuárias, a da suinocultura merece especial atenção devido à alta carga orgânica e à quantidade gerada nas propriedades.

3.7.1 Matéria orgânica dissolvida

A aplicação de carbono orgânico em solos nas formas de composto orgânico, lodo, efluente e resíduos culturais é uma prática comum devido ao baixo custo e reciclagem de nutrientes (SIGUA, ADJEI e REHCIGL, 2005; MAJUMDAR e SINGH, 2007), além da resposta obtida em termos de incremento da fertilidade do solo e produtividade da cultura (SINGH, 2008). Nestes casos, segundo Song, Chen e Yang (2008), grande quantidade de matéria orgânica dissolvida é introduzida, interagindo com poluentes orgânicos e afetando seu comportamento. Muller, Magesan e Bolan (2007) complementaram que a adição de matéria orgânica pela irrigação com efluente é um fator chave para o comportamento dos pesticidas no solo, pois a irrigação com efluentes aumenta o conteúdo de matéria orgânica dissolvida da solução do solo pela matéria orgânica presente no efluente e também pelo aumento do pH da solução do solo, o que desencadeia a solubilização da matéria orgânica dissolvida.

Segundo Nieder, Benbi e Isermann (2003) a matéria orgânica dissolvida consiste num grupo de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos e estruturas que passam por um filtro cujo tamanho de poros é de 0,45 μm e representam a forma mais móvel e reativa da matéria orgânica no solo.

Nos últimos anos tem aumentado o interesse científico da influência da matéria orgânica dissolvida no comportamento de pesticidas no solo (GAO et al., 2007; JIANG et al., 2008; SONG, CHEN e YANG, 2008). Marschner e Kalbitz (2003) destacaram que a função e a dinâmica da matéria orgânica dissolvida no solo tem sido melhor compreendida e que atualmente deve ser considerada para o entendimento da solubilização e mobilidade de metais e compostos orgânicos, pois contribui para o transporte de poluentes e disponibilização de micronutrientes. Os autores complementaram que a matéria orgânica dissolvida contém nutrientes como nitrogênio, fósforo e enxofre e que sua dinâmica está diretamente associada à mobilidade e à disponibilidade destes nutrientes no solo. Além disso, a matéria orgânica dissolvida representa substrato para os microrganismos do solo e é uma importante fonte de carbono.

Cornejo *et al.* (2005) afirmaram que a interação de pesticidas em solução é de interesse particular quando há adição de material orgânico aos solos, visto que há a introdução tanto de matéria orgânica sólida quanto de matéria orgânica dissolvida. Embora na maioria dos casos o incremento de material orgânico no solo resulte na redução da lixiviação, em alguns casos o contrário é observado. Os autores explicaram que a redução na lixiviação ocorre pelo aumento na adsorção, como consequência do surgimento de novos sítios de adsorção na superfície do solo e significativo aumento nas taxas de degradação devido ao aumento no conteúdo de matéria orgânica, com subsequente aumento na atividade microbiológica da população microbiana. Por outro lado, pode ocorrer também o

transporte do pesticida através de dois mecanismos: a interação, na solução, entre a matéria orgânica dissolvida e as moléculas dos pesticidas e a competição entre a matéria orgânica dissolvida e os pesticidas pelos sítios de sorção, resultando na redução da sorção do pesticida.

Em alguns casos, o incremento de matéria orgânica dissolvida resulta na redução da lixiviação (BEN-HUR et al., 2003; DRORI, AIZENSHTAT e CHEFETZ, 2005; COX et al., 2007; ABILASH e SINGH, 2008; ZHAOHAI et al., 2008), enquanto que em outros, observa-se o aumento da lixiviação (CELIS, BARRIUSO e HOUOT, 1998; HUANG e LEE, 2001; LI, XING e TORELLO, 2005; JIANG et al., 2008; SONG, CHEN e YANG, 2008; THEVENOT et al., 2008). Portanto, verifica-se que a relação entre pesticidas e a adição de matéria orgânica dissolvida via adição de resíduos ao solo ainda não é consolidada. Além disso, na grande parte dos trabalhos a matéria orgânica adicionada ao solo provém de resíduos sólidos, como por exemplo, lodo de esgoto (GRABER et al. 2001; SONG, CHEN e YANG, 2008), biocomposto de destilaria de açúcar (SINGH, 2008), bagaço de cana-de-açúcar (ABILASH e SINGH, 2008), palha de arroz (JIANG et al., 2008), dejetos ovino (THEVENOT et al., 2008), dejetos bovino (DORADO et al., 2005, BRICEÑO et al., 2010), fertilizantes orgânicos comerciais (LI, XING e TORELLO, 2005), entre outros. Poucos estudos foram realizados com águas residuárias, que se caracterizam pela presença de grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida (MULLER, MEGASAN e BOLAN, 2007).

Cox *et al.* (2007) e Majumdar e Singh (2007) explicaram que o carbono orgânico dissolvido adicionado ao solo pode sofrer reações de sorção e, no estado de sorvido, pode aumentar a capacidade de adsorção do solo por moléculas de pesticidas. Por outro lado, as moléculas podem acentuar a solubilidade dos compostos pouco solúveis em água e, devido à alta mobilidade, podem salientar o transporte de contaminantes através do solo.

Drori, Aizenshtat e Chefetz (2005), objetivando testar a influência da matéria orgânica dissolvida no comportamento da atrazina no solo, encontraram maior adsorção deste herbicida e menor potencial de dessorção em solos irrigados com água do que solos irrigados com efluentes. Concluiu-se que a matéria orgânica dissolvida adicionada pelo efluente modificou os sítios de sorção disponíveis para a atrazina.

Alguns estudos em laboratório têm resultado na redução da sorção do pesticida na presença da matéria orgânica dissolvida proveniente de resíduos orgânicos, ocasionando maior potencial de mobilidade. Li, Xing e Torello (2005) ressaltaram que a sorção do 2,4-D, naftaleno e clorpirifós diminuiu com o aumento da concentração da matéria orgânica dissolvida proveniente de fertilizante orgânico comercial. Os autores afirmaram que estes resultados indicam que a matéria orgânica dissolvida derivada de fertilizante orgânico pode levar ao aumento no transporte de produtos químicos aplicados a solos de turfa.

Song, Chen e Yang (2008) avaliaram o efeito da matéria orgânica dissolvida, extraída de lodo de esgoto e de palha, na adsorção/dessorção e mobilidade do clorotoluron

usando uma série de técnicas (experimento em batelada, coluna de solo, cromatografia de uma fina camada de solo e estimativa de bioeficácia). Observou-se que a matéria orgânica dissolvida foi capaz de diminuir a adsorção do clorotoluron e aumentar a capacidade de dessorção no solo. O processo resultou em aumento da mobilidade do pesticida em solos, evidenciado no ensaio da coluna de solo e no experimento das placas. O efeito da matéria orgânica dissolvida proveniente de palha proporcionou maior influência na mobilidade e ativação do clorotoluron nos solos do que a matéria orgânica dissolvida proveniente de lodo. Os autores concluíram que experimentos em larga escala, ou seja, de campo, são requeridos para elucidar o papel da matéria orgânica dissolvida em solos agrícolas.

Thevenot *et al.* (2008) estudaram a influência de diferentes corretivos orgânicos na lixiviação do diuron em colunas indeformadas de solo de vinhedo. Dois compostos (A e D), o segundo em dois estágios de maturação, e dois solos (VR – solo calcáreo e Bj – solo acidificado) foram amostrados. Após um ano, a quantidade de resíduos (diuron e metabólitos) no lixiviado do solo VR (0,19 – 0,71%) foi menor do que no solo Bj (4,27-8,23%), que poderia ser explicado pela maior adsorção do diuron no solo VR. Aumento na quantidade de diuron lixiviado no solo das colunas, comparado com a testemunha, foi observado para o solo Bj somente. Este resultado foi explicado pela formação de complexos móveis entre o diuron e a matéria orgânica dissolvida no solo Bj ou pela competição entre o diuron e a matéria orgânica dissolvida pelos sítios de adsorção do solo. Em ambos os solos, os autores observaram que a natureza dos compostos e o grau de maturidade não influenciaram significativamente a lixiviação do diuron.

Huang e Lee (2001) avaliaram a interação do solo com o inseticida clorpirifos e a matéria orgânica dissolvida proveniente de dejetos de aves, suínos e bovinos. A matéria orgânica dissolvida de todos os dejetos apresentou forte afinidade com o clorpirifos, resultando na redução da adsorção do inseticida no solo. O mesmo foi observado por Jiang *et al.* (2008) que estudaram o efeito da matéria orgânica dissolvida na mobilidade da prometrina e observaram que a matéria orgânica dissolvida foi capaz de diminuir a adsorção do herbicida e aumentar a dessorção no solo, aumentando a mobilidade.

Thomsen *et al.* (2002) e Cornejo *et al.* (2005) explicaram que a interação de pesticidas com a matéria orgânica dissolvida afeta a lixiviação por facilitar os mecanismos de transporte. Estas interações na solução têm indicado que ocorre a solubilidade de compostos de baixa polaridade, resultando em incremento da lixiviação ou transporte para cursos d'água e existe dependência da natureza e fonte da matéria orgânica dissolvida.

Por outro lado, Guo e Chorover (1993) estudaram a adsorção do alaclor em solos adubados com resíduo rico em carbono e verificaram que o coeficiente de adsorção para estes compostos aumentou em solos que receberam o material orgânico em relação aos que não receberam. Além disso, observou-se que os solos que receberam o material orgânico apresentaram maior retenção do pesticida em experimentos com colunas. O

mesmo foi observado por Fenoll *et al.* (2011), em que a adição de composto proveniente de esterco de ovinos e de borra de café diminuíram a lixiviação dos pesticidas azoxistrobina, cirpodinil, fludioxonil, hexaconazol, cresoxim-metílico, pirimetanil, tebuconazol, triadimenol, pirimicarbe e pronamide.

Como se observa nos trabalhos citados e corroborando com Streck (2003) e Thevenot *et al.* (2008), o impacto da matéria orgânica dissolvida na lixiviação de pesticidas requer maior elucidação. Dorado *et al.* (2005) contribuem com esta conclusão quando destacam que, embora a literatura indique que existe uma relação positiva entre a sorção de herbicidas e a quantidade de carbono orgânico no solo, outras características da composição do sorbato requerem maior elucidação.

Neste sentido Muller, Magesan e Bolan (2007) destacam que características relevantes do efluente que são importantes no comportamento dos pesticidas no solo incluem conteúdo de matéria orgânica dissolvida, pH e composição eletrolítica. Características físico-químicas do composto, bem como sua natureza iônica e tamanho da molécula também são informações importantes para entender o comportamento dos pesticidas no solo. De acordo com Li, Xing e Torello (2005) e Jiang *et al.* (2008) esta matéria orgânica dissolvida é semelhante, estruturalmente e funcionalmente, com os surfactantes, ou seja, funciona como uma “armadilha” para os pesticidas, promovendo sua solubilização. Segundo Bejarano, Decho e Chandler (2005), as propriedades da matéria orgânica dissolvida como conteúdo de carbono orgânico, abundância de macromoléculas hidrofóbicas e polares, composição da matéria orgânica e tamanho molecular têm sido destacadas como essenciais na sorção de compostos hidrofóbicos. Os autores constataram que na adição de matéria orgânica dissolvida ao solo houve redução da biodisponibilidade de contaminantes orgânicos hidrofóbicos. Por outro lado, Ilani, Schulz e Chefetz (2005) e Jiang *et al.* (2008) afirmaram que o papel das frações estruturais da matéria orgânica dissolvida provenientes de águas residuárias nos processos de sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos ainda não é clara.

3.7.2 Espectroscopia infravermelha na compreensão da dinâmica de pesticidas e matéria orgânica no solo

De acordo com Lopes e Fascio (2004), o infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos, como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta–visível (UV-VIS) e espectrometria de massa (EM), constituem os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas, na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação. O uso dos referidos métodos

físicos de análise traz uma série de vantagens, destacando-se a redução no tempo de análise, a diminuição substancial nas quantidades de amostra, a ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, a não-destruição da amostra (exceto EM) e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação, como a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2007), na espectroscopia no infravermelho (IV) são empregados níveis de energia situados entre a região do visível e do microondas, o que permite distinguir as vibrações moleculares de diversos grupos funcionais e estruturas, como por exemplo: COOH, OH-fenólico, OH-alcoólico, OH-enólico, centonas, -NH₂, componentes estruturais aromáticos, alifáticos e alguns grupos funcionais. Stevenson (1994) explicou que os diversos tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes numa molécula absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho, em comprimentos de onda característicos e, por consequência, os átomos entram em vibração. Existem dois tipos fundamentais de vibrações moleculares: estiramento (átomos vibram no mesmo eixo, variando a distância entre eles) e deformação (a posição dos átomos em vibração muda em relação ao eixo da ligação).

Em equipamentos com transformada de Fourier, de acordo com Pavia, Lampman e Krij (2001) e Silverstein, Webster e Kiemle (2007), a radiação contendo todos os comprimentos de onda é separada em dois feixes, sendo que um permanece fixo e o outro se move. Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtêm-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Segundo os autores, existem vantagens no uso de transformações de Fourier. Como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett). Isso permite resoluções extremamente altas. Além disso, considerando que os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos com pouquíssima amostra e em pouco tempo, questão de alguns segundos.

Skoog (2002) explicou que a espectrometria no infravermelho pode ser de absorção, emissão ou de reflexão. A espectrometria de reflexão no infravermelho tem apresentado muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas que são de difícil manipulação, como filmes de polímeros e fibras, alimentos, borrachas, produtos agrícolas, etc. De acordo com o autor, os espectros de reflexão no infravermelho médio, embora não idênticos aos espectros de absorção correspondentes, são semelhantes na aparência geral e fornecem a

mesma informação. A reflexão de radiação pode ser de quatro tipos: Reflexão especular, Reflexão difusa, Reflexão interna e Reflexão total atenuada (em inglês, ATR – *attenuated total reflection*).

Segundo Skoog (2002) quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um menos denso, ocorre uma reflexão. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência; além de um certo ângulo crítico, a reflexão é total. Durante o processo de reflexão, o feixe se comporta como se, de fato, penetrasse um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. A profundidade da penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe incidente em relação à interface. A radiação penetrante é chamada “onda evanescente”. Se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como reflexão total atenuada.

Uma das maiores vantagens da espectroscopia de reflectância total atenuada é que os espectros são obtidos rapidamente com o mínimo de preparação. Linhas, fios, tecidos, fibras, pastas, pós ou suspensões podem ser estudados pressionando-se as amostras sobre os cristais densos do dispositivo no equipamento. Soluções aquosas também podem ser usadas, desde que o cristal não seja solúvel em água (SKOOG, 2002).

Ceretta *et al.* (2008) e Dias *et al.* (2009) afirmaram que a aplicação da espectroscopia IV na análise de substâncias húmicas é relativamente comum e que a importância da utilização desta técnica para esta finalidade reside no fato de que, por meio dela, é possível obter informações sobre: a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados presentes, identificar a ocorrência de estruturas de carboidratos e proteínas, estabelecer a presença ou ausência de impurezas inorgânicas (metais, argilo-minerais), realizar análise quantitativa sob condições controladas e analisar a interação entre matéria orgânica–metal e matéria orgânica–pesticida.

Ilani, Schulz e Chefetz (2005) afirmaram que a matéria orgânica dissolvida proveniente de águas residuárias é muito heterogênea em tamanho e conteúdo. A massa molecular da matéria orgânica dissolvida varia de menos que 500 a mais de 5000 Dalton e consiste numa mistura de materiais húmicos, polissacarídeos, polifenóis, proteínas, lipídeos e moléculas heterogêneas. Por conta disso, os autores destacaram que é complexo determinar a estrutura química da matéria orgânica dissolvida.

Aust *et al.* (2009) corroboraram com esta afirmação quando afirmaram que o dejetos suíno consiste numa mistura de água, múltiplas partículas suspensas, substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas, incluindo nutrientes e contaminantes. De acordo com McGechan (2002), enquanto que as partículas grosseiras (>63 μm) são retidas no sistema de poros do solo, componentes coloidais e dissolvidos (<63 μm) são lixiviados no solo.

Japenga e Harmsen (1990) afirmaram que 50% da matéria orgânica proveniente de dejetos suíno está presente na fase líquida, que contém matéria orgânica na forma dissolvida e coloidal.

Características importantes da matéria orgânica dissolvida para o potencial de sorção dos pesticidas são a concentração (FANG et al., 1998; HUANG e LEE, 2001; THOMSEN et al., 2002), biodegradabilidade e estabilidade (BARTON e KARATHANASIS, 2003), tamanho da distribuição (FANG et al., 1998), polaridade e aromaticidade (THOMSEN et al., 2002) e conteúdo de frações hidrofóbicas da matéria orgânica dissolvida (ILANI, SCHULZ e CHEFETZ, 2005). A sorção da matéria orgânica dissolvida nos solos não é apenas dependente das propriedades químicas da matéria orgânica dissolvida adicionada, mas também das propriedades do solo, como a quantidade e a natureza da matéria orgânica dissolvida, argila e Fe-óxidos, pH e concentração iônica da solução do solo e a concentração de metais (CONTE et al., 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Tratamentos

A partir dos trabalhos que apontam a influência da matéria orgânica dissolvida no comportamento de pesticidas no solo (CELIS, BARRIUSO e HOUOT, 1998; HUANG e LEE, 2001; BEN-HUR et al., 2003; DRORI, AIZENSHTAT e CHEFETZ, 2005; LI, XING e TORELLO, 2005; COX et al., 2007; ABILASH e SINGH, 2008; JIANG et al., 2008; SONG, CHEN e YANG, 2008; THEVENOT et al., 2008; ZHAOHAI et al., 2008) e da realidade brasileira das propriedades rurais quanto às formas de tratamento das águas residuárias de suinocultura (ARSs), definiram-se os seguintes tratamentos:

- Controle: testemunha (sem adição de ARS);
- MOD-B: matéria orgânica dissolvida proveniente de ARS tratada em biodigestor;
- MOT-B: matéria orgânica total proveniente de ARS tratada em biodigestor;
- MOD-E: matéria orgânica dissolvida proveniente de ARS tratada em esterqueira;
- e,
- MOT-E: matéria orgânica total proveniente de ARS tratada em esterqueira.

4.2 Coleta das águas residuárias de suinocultura e extração da matéria orgânica dissolvida

As ARSs foram coletadas em duas propriedades que possuem o sistema de produção de leitões. Uma das propriedades dispõe de Biossistema Integrado para o tratamento dos dejetos suínos (Figura 3a) e está localizada no distrito de Três Bocas, Toledo, Paraná. A coleta foi realizada no ponto em que o efluente sai do biodigestor, pois a grande maioria das propriedades da região, que tratam os dejetos suínos com biodigestores, não possui as outras etapas de tratamento previstas no Biossistema Integrado. Assim, a coleta ocorreu no ponto do sistema que mais se aproxima da realidade dos tratamentos de dejetos suínos da região.

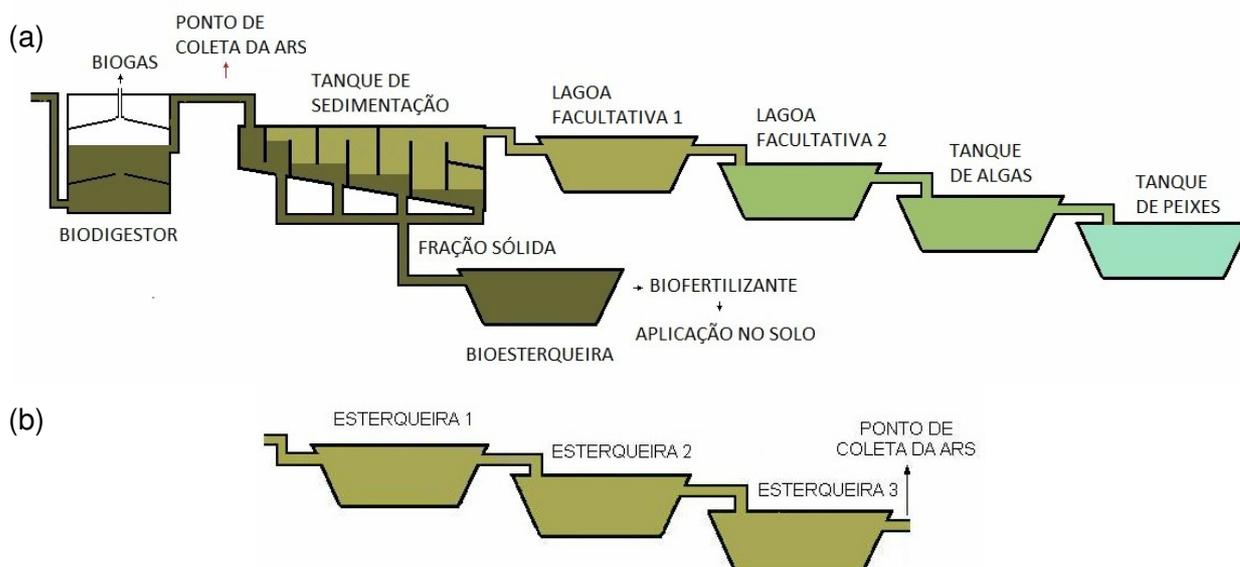


Figura 3 Esquema representativo do ponto de coleta da água residuária de suinocultura na propriedade que dispõe de Biossistema Integrado (a) e na propriedade que dispõe de esterqueiras (b) para o gerenciamento dos dejetos.

A ARS de esterqueira foi coletada em propriedade rural localizada no distrito de Concórdia do Oeste, Toledo, Paraná. Os dejetos suínos nesta propriedade são tratados em três lagoas de estabilização em série. A coleta ocorreu na saída do efluente da terceira lagoa (Figura 3b).

As ARSs foram coletadas em frascos plásticos de 5 litros em única campanha, ou seja, em quantidade suficiente para a realização de todos os testes previstos no experimento.

A MOT consistiu na ARS da forma como foi coletada e a MOD foi extraída das ARSs a partir de adaptação da metodologia descrita por Zhaohai *et al.* (2008). Na extração da MOD foram utilizados métodos de centrifugação e filtração. Inicialmente realizou-se a centrifugação a 3200 rpm (2474 g), por 15 minutos e, em seguida, o sobrenadante foi filtrado em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm de porosidade. Após a filtração, o material foi congelado.

Nas ARSs (MOD e MOT) determinaram-se: pH, Condutividade elétrica (C.E.), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio total (N_{total}), Nitrogênio amoniacal ($N_{\text{amoniacal}}$), Nitrogênio inorgânico ($N_{\text{inorgânico}}$), Nitrogênio orgânico ($N_{\text{orgânico}}$), Nitrito + Nitrato ($\text{NO}_2 + \text{NO}_3$), Fósforo (P), Potássio (K), Sódio (Na), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Enxofre (S), Boro (B), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Sólidos totais (ST), Sólidos fixos (SF) e Sólidos voláteis (SV), de acordo com metodologias descritas em APHA, AWWA e WEF (1998). O conteúdo de COT foi analisado em

determinador de carbono orgânico total (TOC), modelo TOC-V CPH, da marca Shimadzu®.

4.3 Coleta do solo

O solo foi coletado em área de mata, localizada na Fazenda Experimental da Pontifícia Universidade Católica – PUC, *campus* Toledo, Paraná, visando garantir a inexistência de contaminação do solo por alaclor e outros pesticidas. A profundidade de coleta foi de 30-60 cm para eliminar o efeito da matéria orgânica decorrente da serrapilheira.

Utilizou-se um trado para a coleta das amostras, que foram armazenadas em embalagens de papel em quantidade suficiente para todos os testes previstos.

O solo da região é classificado como Latossolo Vermelho distroférrico (EMBRAPA, 2006) e foi caracterizado de acordo com suas características granulométricas: % de areia, % de silte e % de argila pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997); suas propriedades físicas: densidade do solo (ρ), densidade de partículas (ρ_s), porosidade total (α), macroporosidade e microporosidade (EMBRAPA, 1997); suas características químicas: pH, Matéria orgânica (M.O), Carbono orgânico total (COT), H + Al, Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Potássio (K), Sódio (Na), Soma de bases (SB), Capacidade de troca de cátions (CTC), porcentagem de saturação de bases (V%), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Nitrogênio total (N_{total}), Nitrito + Nitrato (NO_2+NO_3) + Nitrogênio amoniacal ($N_{amoniacal}$), Nitrogênio inorgânico ($N_{inorgânico}$), Nitrogênio orgânico ($N_{orgânico}$) e Fósforo (P), empregando metodologias previstas por Tedesco *et al.* (1995), EMBRAPA (1997) e Rajj *et al.* (2001).

Para a realização destas análises, as raízes foram removidas manualmente e o solo foi seco ao ar, destorroado e peneirado em malha de 2 mm de abertura.

4.4 Caracterização das águas residuárias de suinocultura e do solo usando a técnica do Infravermelho

Caracterizou-se o solo de mata e as ARSs na forma de MOT e MOD por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento que dispõe de acessório de reflexão total atenuada (ATR – *attenuated total reflection*).

Utilizou-se um espectrofotômetro de FTIR, Jasco® 4200, e os espectros das amostras liofilizadas foram obtidos a partir de 64 acumulações, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

As atribuições orgânicas para as bandas observadas nos espectros de FTIR foram feitas pelo método comparativo com dados disponíveis em Pavia, Lampman e Kriz (2000) e Silverstein, Webster e Kiemle (2007) e buscou-se trabalhos da área para confirmar as associações, que foram apresentados ao longo da discussão dos resultados obtidos.

4.5 Herbicida e respectivo método analítico de detecção

Utilizou-se o herbicida alaclor (2-cloro-2,6-dietil-N(metoximetil acetamida)), do grupo das cloroacetamidas, padrão analítico (Pestanal[®]), com solubilidade em água de 172 mg L⁻¹.

A quantificação foi feita por técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em cromatógrafo Shimadzu[®], Prominence. As amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm de poro e injetadas no cromatógrafo nas seguintes condições: coluna C-18 (150 x 4,6 mm), fase móvel acetonitrila:água (60:40, v/v), detector UV – 220 nm, fluxo contínuo de 1 mL min⁻¹, temperatura do forno de 35 °C e volume de injeção de 20 µL (SOPEÑA et al., 2007; VERDEJO et al., 2008; SILVA e VIEIRA, 2009; SOPEÑA, MAQUEDA e MORILLO, 2009).

O alaclor foi também analisado por FTIR nas mesmas condições analíticas da caracterização das ARSs e do solo, visando encontrar semelhanças químicas entre o pesticida e os materiais utilizados na pesquisa.

4.6 Ensaio de adsorção e dessorção

O ensaio de adsorção e dessorção do alaclor no solo sob o efeito da MOD e MOT proveniente dos dois sistemas de tratamento de ARS (biodigestor e esterqueira) foi adaptado de Dorado *et al.* (2005).

A adsorção foi estudada a partir do método do equilíbrio. Pesou-se 5 gramas de solo seco ao ar em tubos de centrifuga de 50 mL, que receberam 5 mL da solução de alaclor (preparadas em solução de 0,01 M de CaCl₂) nas seguintes concentrações (em triplicata): 5, 10, 20, 30, 40 e 100 mg L⁻¹. A estes tubos foram adicionados 5 mL de MOD e MOT proveniente das ARSs, de acordo com os tratamentos já descritos e conforme esquema apresentado na Figura 4. No Controle, utilizou-se a mesma massa de solo e as mesmas concentrações de alaclor, sem a adição de ARS. Para avaliar a adsorção do pesticida pelas paredes dos frascos de polipropileno (PP), também em triplicata, tubos de centrifuga receberam apenas 5 mL das diferentes concentrações de alaclor (5, 10, 20, 30, 40 e 100 mg L⁻¹). Vale destacar que a adsorção nos frascos foi desprezível.

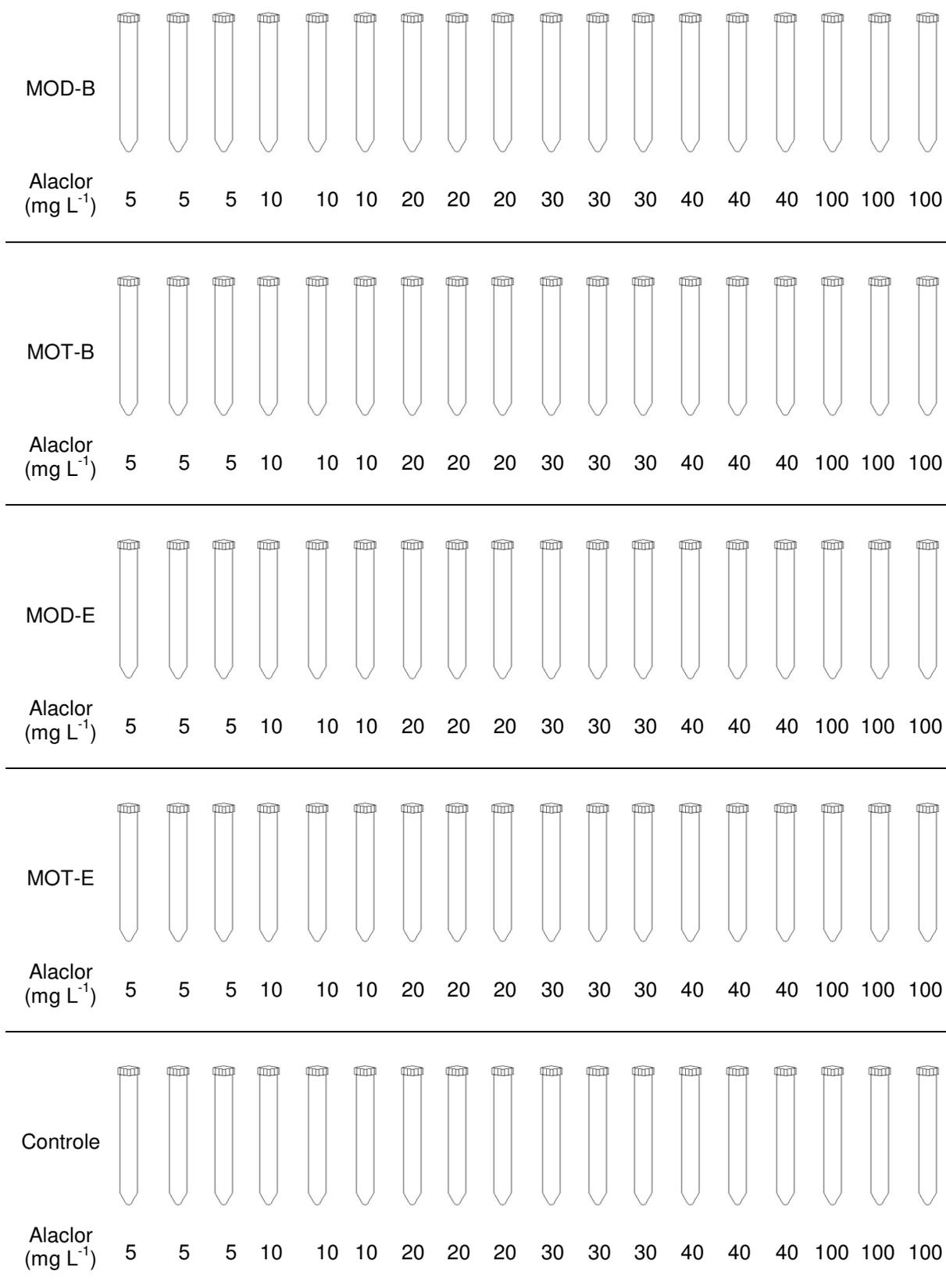


Figura 4 Tratamentos e concentrações de alaclor utilizados no teste de adsorção e dessorção (em triplicata).

A suspensão foi considerada equilibrada após 12 horas sob agitação mecânica (200 rpm) em ambiente escuro a 20 °C e mais 12 horas de contato. Após estas 24 horas, o

material foi centrifugado a 3800 rpm (2938 g) por 18 minutos e o sobrenadante foi reservado em frascos de vidro para a determinação da concentração de alaclor em equilíbrio (C_e). A concentração sorvida (C_s) em mg kg^{-1} solo, foi calculada pela Equação 7.

$$C_s = \frac{[V \cdot (C_i - C_e)]}{M_s} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde, V é o volume de solução (L), M_s é a quantidade de solo (kg), C_i é a concentração inicial adicionada (mg L^{-1}) e C_e é a concentração em equilíbrio (mg L^{-1}).

As mesmas amostras após o ensaio de adsorção foram utilizadas para a determinação da dessorção. Após o período de equilíbrio da adsorção (24 h), da centrifugação e da remoção do sobrenadante, 5 mL de CaCl_2 (0,01 M) foram adicionados aos tubos de centrífuga. Em seguida, os frascos foram agitados mecanicamente (200 rpm) por 4 horas e centrifugados novamente. Este processo foi repetido por mais quatro vezes (Figura 5). A concentração do herbicida no sobrenadante após cada etapa de dessorção foi determinada e a quantidade de alaclor ainda adsorvida no solo após cada processo de dessorção foi calculada por diferença.

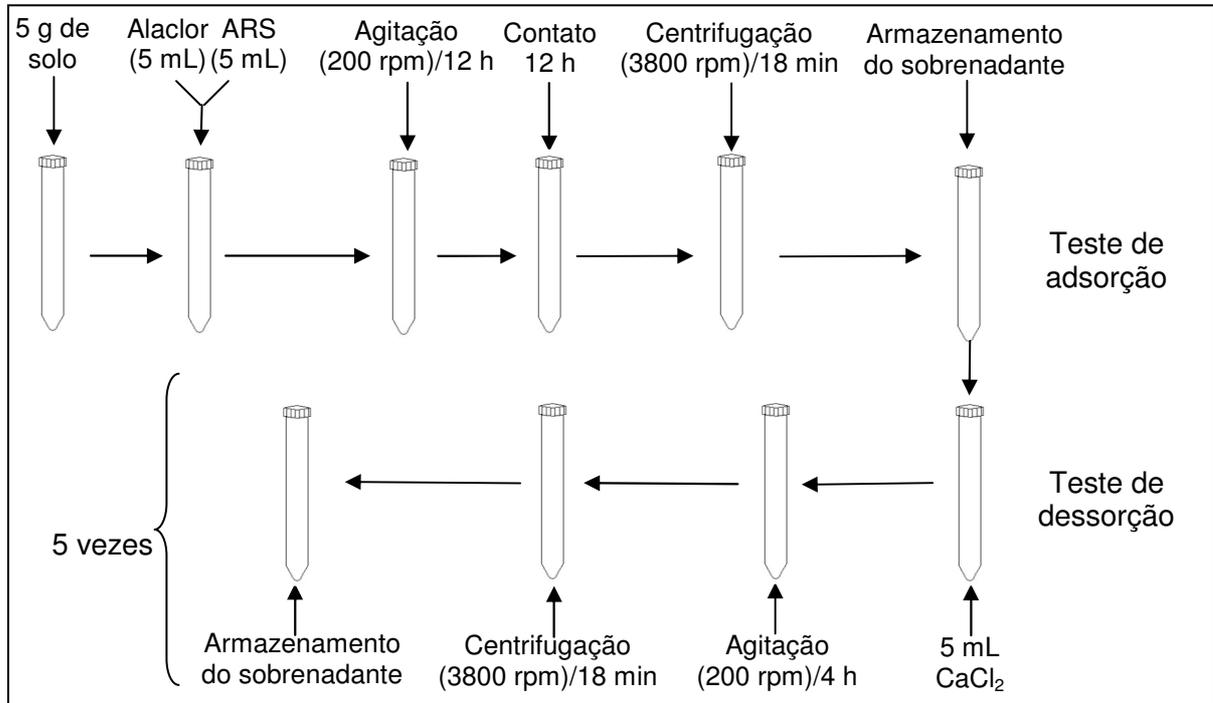


Figura 5 Esquema representativo das etapas realizadas no teste de adsorção e dessorção.

Os resultados do teste de adsorção e dessorção foram apresentados em isotermas de *Freundlich* (gráfico que relaciona a quantidade de um elemento adsorvido ou dessorvido e a concentração do elemento na solução) (Equação 8) (ARCHANGELO et al., 2004).

$$C_s = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (8)}$$

onde, k_f é o coeficiente de sorção, que representa a quantidade de alaclor sorvida a uma concentração de equilíbrio no solo ($L\ Kg^{-1}$) e $1/n$ é o índice da intensidade da sorção, que indica o grau de linearidade da isoterma.

Visando à comparação das isotermas entre os tratamentos, linearizou-se a equação de *Freundlich* pela aplicação de logaritmos em ambos os lados da equação (Equação 9), conforme recomendação de Song, Chen e Yang (2008) e Casagrande e Soares (2009).

$$\log C_s = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. (9)}$$

O valor do coeficiente de distribuição na sorção ($k_{d(s)}$), em $L\ kg^{-1}$, para cada tratamento foi calculado dividindo-se C_s por C_e . Casagrande e Soares (2009) explicaram que a quantidade do pesticida retida no início da isoterma, abaixo do ponto onde a isoterma inicia a curvatura, representa o primeiro e mais energético nível de saturação da superfície do solo. Nesta posição, portanto, há relação linear entre as concentrações sorvidas e em solução, sendo n próximo da unidade. Desta forma, quando $n = 1$, a isoterma de *Freundlich* transforma-se em isoterma linear e $k_{f(s)}$ passa a ser chamado de $k_{d(s)}$.

As concentrações do alaclor presentes nas soluções de dessorção (C_{e_d} $mg\ L^{-1}$) foram determinadas e a quantidade de herbicida que permaneceu adsorvida ao solo (C_{s_d} $mg\ kg^{-1}$) foi calculada pela Equação 10.

$$C_{s_d} = (C_s - C_{e_d}) \quad \text{Eq. (10)}$$

O somatório das quantidades do pesticida determinadas em cada uma das cinco extrações forneceram a quantidade total dessorvida (CASAGRANDE e SOARES, 2009).

O índice de histerese (H), que representa a capacidade do herbicida em permanecer sorvido no solo, foi obtido pela Equação 11.

$$H = \frac{n_s}{n_d} \quad \text{Eq. (11)}$$

onde, n_s representa a curvatura das isotermas de adsorção e n_d , a curvatura das isotermas de dessorção.

O solo utilizado para o teste de adsorção e dessorção, após o ensaio, foi liofilizado e analisado por FTIR nas mesmas condições analíticas da caracterização das ARSs, do solo e do pesticida.

Trabalhos relacionados à adsorção e dessorção normalmente fazem apenas análise descritiva dos dados, sem utilizar testes estatísticos para comparar os valores de k_f , k_d e n (BARIZON et al., 2006; SCHWAB, SPLICHAL e BANKS, 2006b; MAJUMDAR e SINGH, 2007; SINGH, 2008; SONG, CHEN e YANG, 2008; ZHAOHAI et al., 2008; ANDRADE et al., 2010).

Na adsorção, realizou-se ANOVA em delineamento inteiramente casualizado, sendo as médias de $k_{f(s)}$ e $k_{d(s)}$ comparadas pelo Teste de Tukey (5% de significância) entre os tratamentos. Na dessorção, este mesmo método de análise foi aplicado para $k_{f(d)}$.

O teste de comparação de retas (isotermas), entre todos os tratamentos, foi realizado visando verificar a intensidade de ligação do alaclor ao solo. O teste consiste de análise de regressão e teste estatístico ("*T de student*") entre os respectivos coeficientes angular e linear (SAMPAIO et al., 2010b).

4.7 Ensaio de lixiviação

O deslocamento miscível do alaclor no solo tratado com as ARSs foi caracterizado por ensaios em colunas de solo deformado.

As colunas utilizadas foram de acrílico com 5,5 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. O empacotamento do solo na coluna foi realizado pela adição de porções de solo (aproximadamente 50 gramas), que foram compactadas com igual força, para obter colunas uniformes e também para a expulsão do ar, dificultando a formação de caminhos preferenciais. A quantidade de solo utilizada na coluna e a intensidade da compactação foram estabelecidas com vistas à aproximação da densidade da coluna com a densidade do solo coletado ($0,88 \text{ g cm}^{-3}$). Portanto, a massa de solo utilizada no empacotamento de cada coluna e a umidade do solo foram monitoradas para o cálculo da densidade (Tabela 4).

Tabela 4 Características físicas das colunas de solo de acordo com os tratamentos

Características	Símbolo	Unidade	Controle	MOT-B	MOD-B	MOT-E	MOD-E
Densidade do solo da coluna ^(a)	ρ	g cm ⁻³	0,84	0,82	0,86	0,86	0,87
Densidade de partículas	ρ_s	g cm ⁻³	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66
Porosidade ^(b)	α	%	68,33	69,09	67,50	67,65	67,40
1 Volume de poros	V_p	mL	487,00	492,46	481,08	482,18	480,37
Vazão	Q	mL h ⁻¹	210,00	210,00	210,00	210,00	210,00
Velocidade real da solução ^(c)	Vel_{real}	cm h ⁻¹	12,94	12,80	13,10	13,07	13,12

^(a) Valor calculado com a massa de solo corrigida pelo fator de correção da umidade.

^(b) Calculado pela expressão: $\alpha = \frac{100(\rho_s - \rho)}{\rho_s}$

^(c) Calculado pela expressão: $Vel_{real} = \frac{q}{\alpha}$, em que q é o fluxo de Darcy $\left(q = \frac{Q}{Área_{seção}} \right)$

A partir dos resultados de densidade das colunas, determinou-se o volume de poros (Tabela 4), calculado de acordo com a Equação 12 (MELO et al., 2006):

$$V_p = \alpha V_c = \pi r^2 x \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) \quad \text{Eq. (12)}$$

em que, V_p é o volume de poros (cm³); α é a porosidade (cm⁻³ cm⁻³); V_c é o volume da coluna de solo (cm³); r é o raio interno da coluna (cm); x é o comprimento da coluna de solo (cm); ρ é a densidade do solo (g cm⁻³); e, ρ_s é a densidade de partículas (g cm⁻³).

No ensaio de lixiviação, as colunas foram fixadas, na vertical, em suporte universal com braçadeiras metálicas e foram interligadas com mangueiras a uma bomba peristáltica, conectada a um reservatório. A coleta do material percolado foi realizada por coletor de frações (marca Gilson[®], modelo FC 204), com quatro racks, cada um com capacidade para 44 tubos de ensaio de 25 mL (Figura 6).

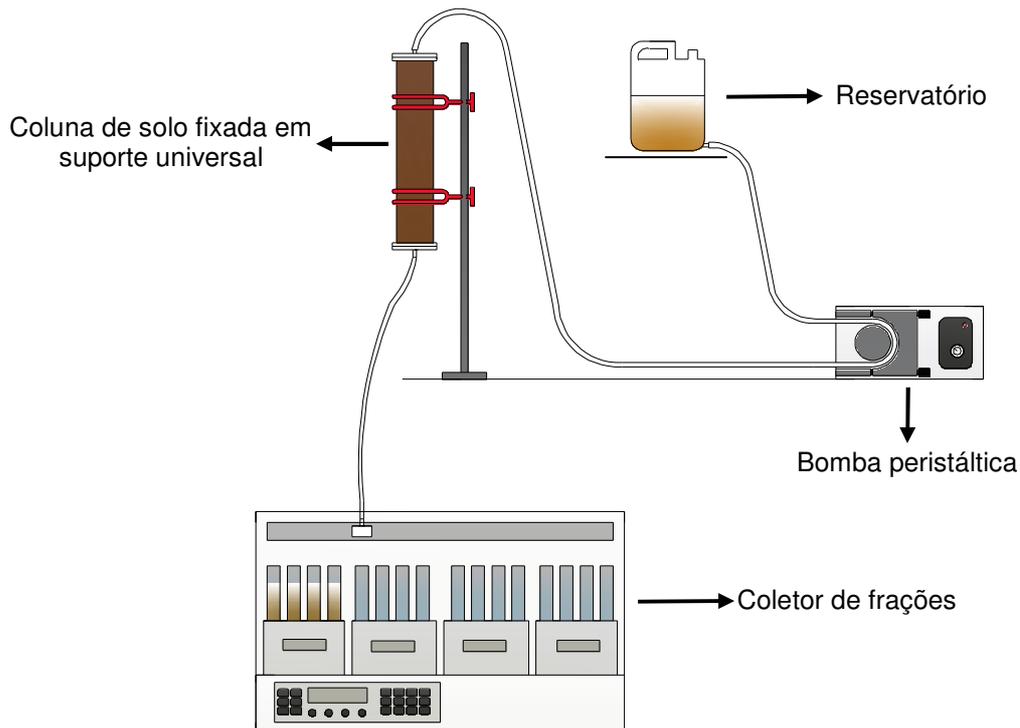


Figura 6 Esquema experimental utilizado nos ensaios de lixiviação.

A Figura 7 representa as etapas do ensaio de lixiviação. Antes do início dos testes, de acordo com a recomendação de Corrêa *et al.* (1999), visando expulsar o ar contido nos microporos do solo e evitar eventual desestabilização estrutural, realizou-se a saturação das colunas com a passagem de solução de 0,01 M de CaCl_2 , em baixo fluxo, a partir da base da coluna.

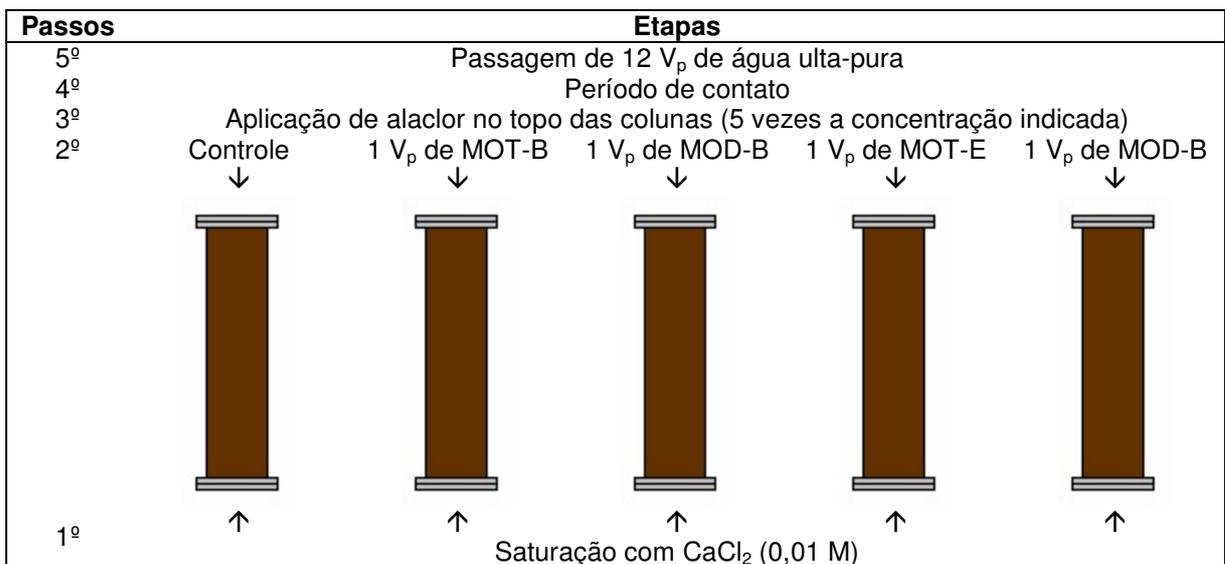


Figura 7 Esquema das etapas realizadas durante o ensaio de lixiviação.

Depois de saturadas as colunas e comprovada a condição de fluxo constante de $3,5 \text{ mL min}^{-1}$, mantido via bomba peristáltica, iniciou-se a passagem de ARS em fluxo descendente de acordo com os tratamentos. O volume de ARS aplicado às colunas foi equivalente a um V_p (Tabela 4), que correspondeu a doses de COT de $279,92 \text{ mg kg}^{-1}$ para MOT-B, $105,37 \text{ mg kg}^{-1}$ para MOD-B, 161 mg kg^{-1} para MOT-E e $75,80 \text{ mg kg}^{-1}$ para MOD-E.

Em seguida, aplicou-se o alaclor, preparado a partir do padrão do herbicida diluído em acetona, com o auxílio de micropipeta, visando garantir a homogeneidade da aplicação em toda a superfície da coluna. A dose aplicada foi cinco vezes a concentração recomendada do produto comercial para solos argilosos, sendo 7 litros por hectare de alaclor ou 3360 gramas de ingrediente ativo por hectare (NORTOX, 2011). Após a aplicação do herbicida e antes de iniciar o teste de lixiviação, as colunas foram deixadas em repouso, no escuro, a temperatura ambiente, durante a noite (MAJUMDAR e SINGH, 2007).

Respeitado o período de contato do herbicida com o solo, iniciou-se a passagem de água ultra pura pela coluna (visando simular uma chuva e evitar que a presença de íons pudesse influenciar na dinâmica do soluto no solo) em quantidade equivalente a $12 V_p$. A coleta do percolado foi iniciada quando se observou a primeira gota lixiviada na extremidade inferior da coluna, sendo coletados aproximadamente 21 mL a cada 6 minutos de ensaio. As amostras do material percolado foram acondicionadas em frascos de vidro com numeração sequenciada para posterior determinação da concentração de alaclor, COT e pH.

A partir dos valores de concentração de alaclor nos lixiviados, foram construídas as curvas de eluição do herbicida em função do tipo de tratamento aplicado ao solo. Considerando que Ruiz *et al.* (2010) recomendaram a utilização de 15 a 20 pontos para a obtenção de uma boa curva de eluição, as curvas foram elaboradas com 24 pontos ($V_p \times$ concentração de alaclor, em mg L^{-1}). Estimou-se a massa total lixiviada por tratamento a partir da integração da área das curvas de eluição.

Realizou-se o teste estatístico de comparação de retas ao nível de 5% de significância com os valores referentes ao início da detecção de alaclor no ensaio de lixiviação até o pico de concentração do produto (parte inicial das curvas), visando indicar a intensidade de lixiviação do pesticida neste momento. O teste também foi feito com os valores a partir do pico de concentração até a concentração no sexto volume de poros, momento em que a concentração do herbicida tendeu a se tornar constante, objetivando avaliar o comportamento da lixiviação frente aos tratamentos.

Realizou-se o teste de correlação de Pearson para verificar a relação entre a concentração de alaclor, COT e pH. A partir destes resultados, fez-se o teste de comparação de retas para as variáveis que apresentaram correlação significativa ao nível de 5% de significância (COT e alaclor). Para a realização da Correlação de Pearson considerou-se os dados das curvas de eluição compreendidos entre o pico e seis volumes de poros.

A estimativa dos fatores de retardo (R) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) foi feita pela ferramenta computacional STANMOD e o Modelo convecção-dispersão (CDE) de dois sítios de sorção (Equação 4 e 5). As condições de contorno utilizadas estão apresentadas na Tabela 4. Utilizou-se a aplicação em pulso e considerou-se um pulso na concentração de 58800 mg L⁻¹, com tempo de aplicação de 0,0024 horas. A partir destes resultados, determinou-se o coeficiente de distribuição (kd) para as colunas de solo, o número de Péclet (Pe) e a dispersividade (λ), conforme Equações 13, 14 e 15, também apresentados nos trabalhos de Thomé e Knopp (2006); Correia, Langenbach e Campos (2010) e Milfont *et al.* (2006), respectivamente.

$$kd = \frac{R-1}{Gs} \alpha \quad \text{Eq. (13)}$$

$$Pe = \frac{Vel_{real} \cdot x}{D} \quad \text{Eq. (14)}$$

$$\lambda = \frac{D}{Vel_{real}} \quad \text{Eq. (15)}$$

onde, R é o fator de retardo, Gs é a massa específica aparente seca do solo, Vel_{real} é a velocidade real da solução do solo (cm h⁻¹), x é o comprimento da coluna (cm) e D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (cm² h⁻¹).

A avaliação da eficiência do processo de lixiviação promovido pela passagem dos 12 V_p de água ultra pura pela coluna foi realizada pela análise de FTIR do solo liofilizado das colunas após o ensaio.

4.8 Extração e quantificação de resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados do solo

Após os ensaios de lixiviação, o solo das colunas foi seco ao ar, destorroado e peneirado em peneira de 2 mm de malha, sendo este material armazenado em frascos de vidro para posterior extração e quantificação de resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados.

Adaptando-se a metodologia descrita por Lavorenti *et al.* (1998), em triplicata, foram pesados 10 gramas de solo de cada coluna, que foram colocados em tubos de centrífuga de polietileno de 50 mL. Determinou-se o teor de umidade do solo de cada tratamento para realizar a correção em massa de solo a ser utilizada na extração. A estes tubos foram adicionados 20 mL de solução de CaCl₂ (0,01 M) e realizou-se agitação horizontal em shaker a 200 rpm por 24 horas. Após este período, fez-se a centrifugação das amostras por 56 minutos, a 6000 rpm (4757 g). Analisou-se a concentração de alaclor presente no sobrenadante das amostras centrifugadas, sendo este caracterizado como resíduos

dessorvíveis. Realizou-se os mesmos procedimentos de extração, em triplicata, para uma amostra testemunha contaminada com 50 mg L⁻¹ de alaclor, para determinação da porcentagem de recuperação do método.

Após esta dessorção, as amostras de solo receberam solventes orgânicos, escolhidos em função da graduação de polaridade, com relação solvente/amostra de 2:1 (volume/peso). Foram realizadas quatro extrações: a primeira com mistura de acetonitrila/água (1:1); a segunda e a terceira com acetonitrila; e a quarta com acetato de etila. A cada adição de solvente orgânico à amostra foi realizada a agitação mecânica horizontal por 1 hora a 200 rpm. Na sequência, centrifugou-se a amostra por 56 minutos a 6000 rpm (4757 g), a 20 °C. Após cada centrifugação, o sobrenadante foi reservado em frascos de vidro devidamente identificados de acordo com o tratamento e o solvente utilizado para a extração. Neste material, que representa a fração de resíduos extraíveis, foi determinada a concentração de alaclor e os resultados foram expressos em mg na coluna de solo, a partir da relação entre a concentração no sobrenadante e o volume de solução extraída e a relação entre a massa de solo utilizada na extração e a massa de solo utilizada na coluna. De acordo com Lavorenti *et al.* (1997), as moléculas que permaneceram no solo após estes procedimentos são consideradas como resíduos ligados. A Figura 8 representa as etapas deste processo de dessorção e extração.

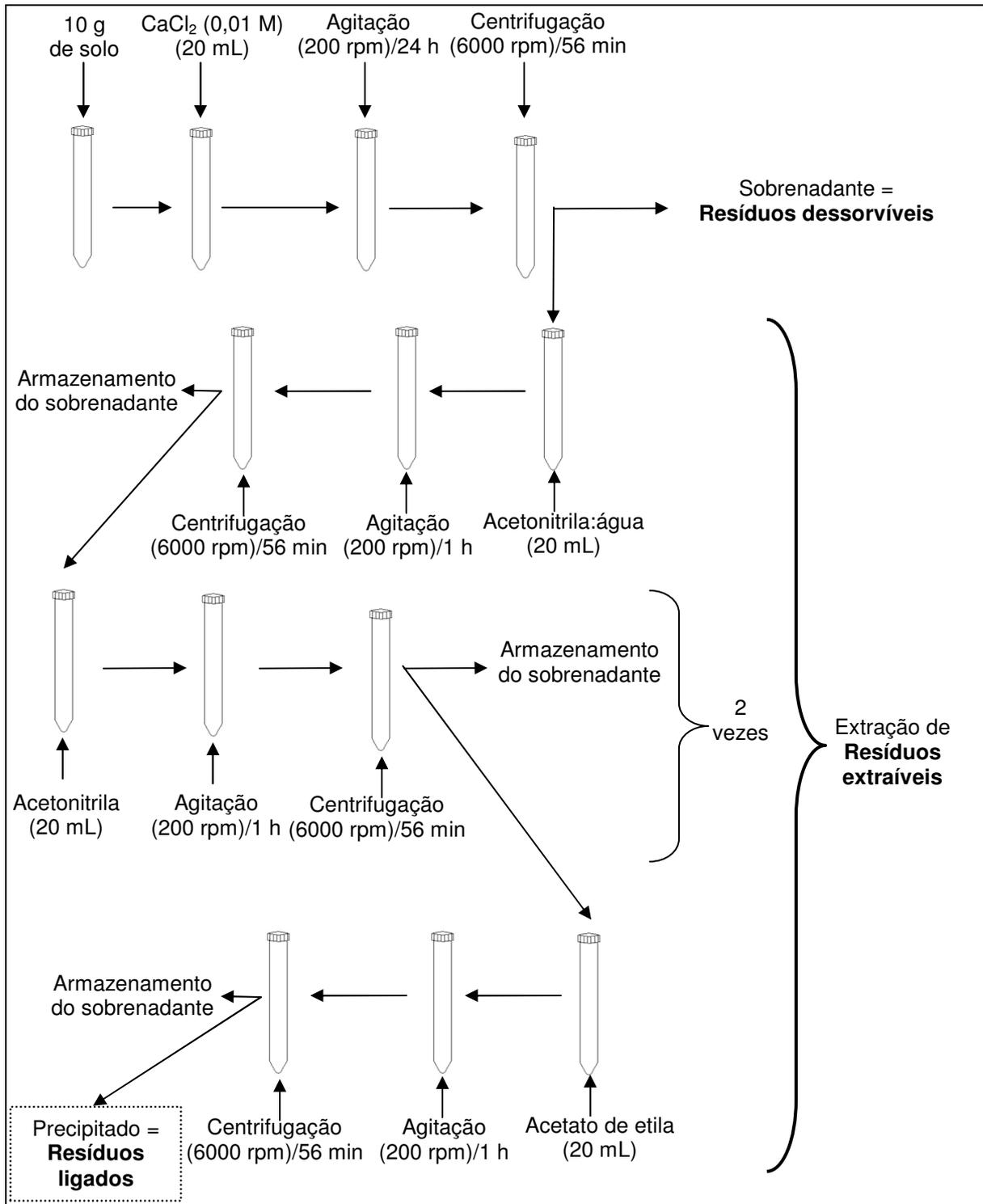


Figura 8 Esquema das etapas da extração de resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados do solo.

4.9 Fracionamento químico das substâncias húmicas

A partir do solo contendo os resíduos ligados, foi realizado o fracionamento químico das substâncias húmicas em extratos contendo matéria orgânica de baixo peso molecular

(MOBPM), substâncias húmicas (SH), humina (HU), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), adaptando as metodologias descritas por Lavorenti *et al.* (1997), Dick, Gomes e Rosinha (1998), Lavorenti *et al.* (1998), Dorado *et al.* (2005), Dick *et al.* (2009) e Arend (2010).

Inicialmente pesou-se 0,8 gramas do solo contendo os resíduos ligados e realizou-se pré-tratamento da amostra com 30 mL de HCl (0,5 M), para remover possíveis carbonatos e cátions trocáveis que efetuam pontes catiônicas entre moléculas orgânicas e entre a superfície dos minerais e moléculas orgânicas. Esta suspensão foi agitada por duas horas (200 rpm e 20 °C) e o sobrenadante foi separado por centrifugação a 3500 rpm (1618 g) por 10 minutos. Todo este procedimento foi realizado três vezes e o sobrenadante foi chamado de “extrato ácido contendo MOBPM”.

Na sequência, adicionou-se 30 mL de NaOH (0,5 M) ao precipitado e o material foi mantido sob agitação mecânica horizontal por 3 horas a 200 rpm (20 °C). Em seguida, realizou-se a centrifugação do material a 3500 rpm (1618 g) por 10 minutos (20 °C) e o sobrenadante foi reservado em outro frasco. Esta extração foi repetida por mais duas vezes. O sobrenadante representa o “extrato básico contendo SH” e o precipitado, a HU.

Para separar AF de AH, pipetou-se 20 mL da solução contendo as substâncias húmicas e acidificou-se a amostra a pH 2 com HCl (0,5 M). Após 24 horas em repouso, a fração ácida contendo AF (sobrenadante) foi separada por centrifugação a 6000 rpm (4757 g) por 20 minutos. O precipitado foi dissolvido em 30 mL de NaOH (0,1 M) e representa o “extrato básico contendo AH”. Para todas estas frações, excetuando-se a HU, retirou-se uma alíquota para determinação do teor de alaclor.

Na Figura 9 apresenta-se um esquema do fracionamento químico de substâncias húmicas adotado para identificação da concentração de alaclor nas diferentes frações.

Além da determinação de alaclor, nas frações MOBPM, AH e AF determinou-se COT e expressou-se estes teores em mg de COT na coluna, utilizando a relação entre a concentração no sobrenadante e o volume da solução extraída e a relação entre a massa de solo utilizada (0,8 gramas) e a massa total de solo na coluna. O conteúdo de COT foi analisado em determinador de carbono orgânico total (TOC), modelo TOC-V CPH, da marca Shimadzu®.

Liofilizou-se amostras de MOBPM e AF, que foram analisadas por FTIR para a avaliação qualitativa da interação existente entre o herbicida, o solo e a matéria orgânica adicionada. Os espectros do AH foram obtidos a partir da amostra líquida, para ser possível obter resultados apropriados para a interpretação, a identificação e a caracterização química qualitativa do material.

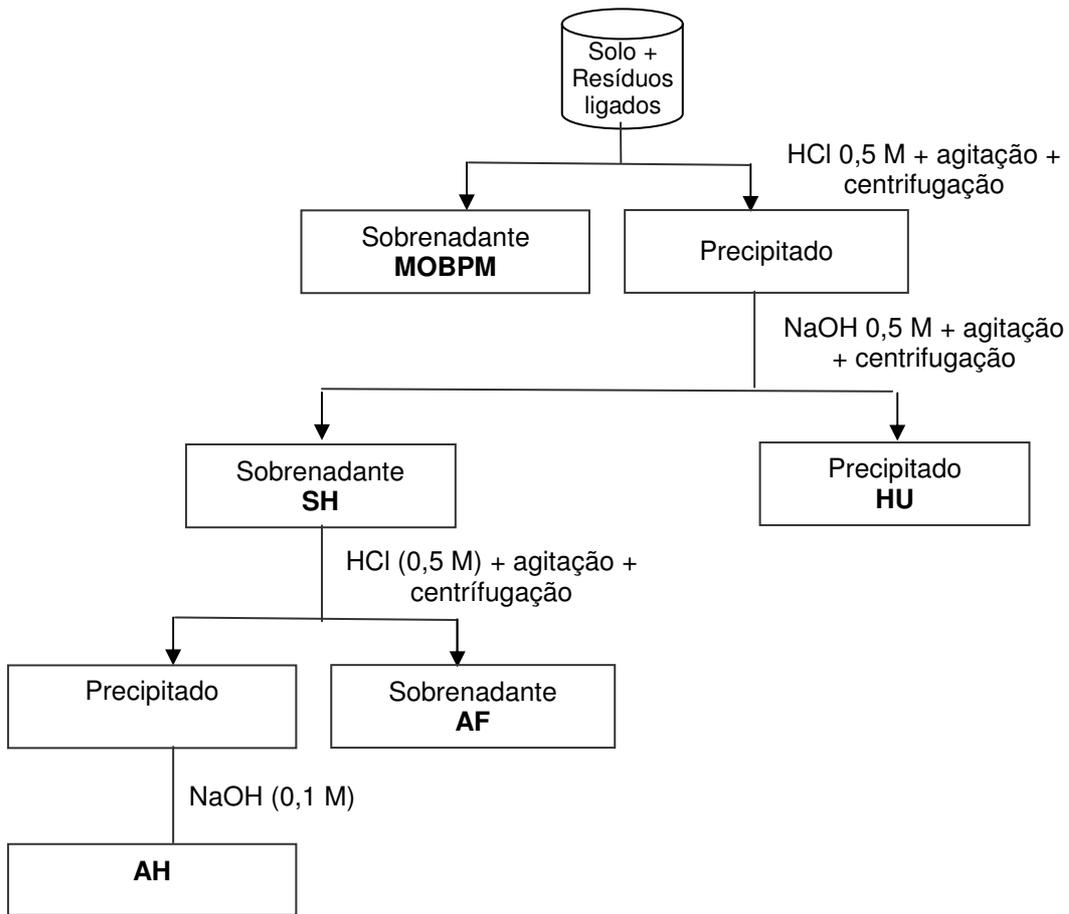


Figura 9 Esquema das etapas do fracionamento químico de substâncias húmicas para a identificação do teor de aalcor nas diferentes frações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do solo e das águas residuárias de suinocultura

Na Tabela 5 apresentam-se as características granulométricas e físicas do solo de mata, caracterizado como Latossolo Vermelho distroférico, de textura muito argilosa, com mais de 60% de argila (EMBRAPA, 2006).

Tabela 5 Características granulométricas e físicas do solo de mata coletado na Fazenda Experimental da PUCPR, *campus* de Toledo, em junho de 2010

Profundidade	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
	10,87	12,32	76,81
	α (%) ^a	Macroporosidade (%) ^a	Microporosidade (%) ^a
30 – 60 cm	68,11	5,30	62,81
	ρ (g cm ⁻³) ^a	ρ_s (g cm ⁻³)	
	0,88	2,66	

Nota: a granulometria foi determinada pelo método do densímetro de Bouyoucos. Porosidade total (α); Densidade do solo (ρ); Densidade de partículas (ρ_s). ^a Análises realizadas com amostras de solo indeformadas. Resultados médios das três profundidades (30-40 cm, 40-50 cm e 50-60 cm).

As características químicas do solo de mata são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 Características químicas do solo de mata coletado na Fazenda Experimental da PUCPR, *campus* de Toledo, em junho de 2010

Profundidade	pH água	M.O g dm ⁻³	COT	H + Al	Al	Ca mmol _c dm ⁻³	Mg	K
30-40 cm	4,32	21,00	12,40	149,80	24,38	2,00	1,00	0,38
40-50 cm	4,25	22,00	13,00	154,60	22,81	2,00	1,00	0,30
50-60 cm	4,18	18,00	10,60	137,80	21,88	2,00	1,00	0,25

Profundidade	Na	SB mmol _c dm ⁻³	CTC	V %	Cu	Zn	Fe mg dm ⁻³	Mn
30-40 cm	0,65	4,10	154,00	3	4,20	0,50	69,00	16,00
40-50 cm	0,46	3,70	158,00	2	3,90	0,50	64,00	15,00
50-60 cm	0,41	3,30	141,00	2	3,70	0,50	59,00	15,00

Profundidade	N _{total}	NO ₂ +NO ₃	N _{amoniacal}	N _{inorgânico}	N _{orgânico}	P
			mg dm ⁻³			
30-40 cm	630,00	10,50	17,50	28,00	602,00	0,90
40-50 cm	490,00	14,00	14,00	28,00	462,00	0,60
50-60 cm	280,00	21,00	17,00	38,00	242,00	0,30

Nota: P, K, Na, Cu, Zn, Fe, Mn: extrator Mehlich-1; Al, Ca e Mg: KCl 1 M. pH (potencial hidrogeniônico), Matéria orgânica (M.O), Carbono orgânico total (COT), H + Al, Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Potássio (K), Sódio (Na), Soma de bases (SB), Capacidade de troca de cátions (CTC), porcentagem de saturação de bases (V%), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Nitrogênio total (N_{total}), Nitrito + Nitrato (NO₂+NO₃) + Nitrogênio amoniacal (N_{amoniacal}), Nitrogênio inorgânico (N_{inorgânico}), Nitrogênio orgânico (N_{orgânico}) e Fósforo (P).

Na Figura 10 compara-se o espectro de infravermelho médio do solo de mata utilizado no trabalho com o espectro de solo de agricultura coletado na mesma Fazenda Experimental, na profundidade de 0-30 cm.

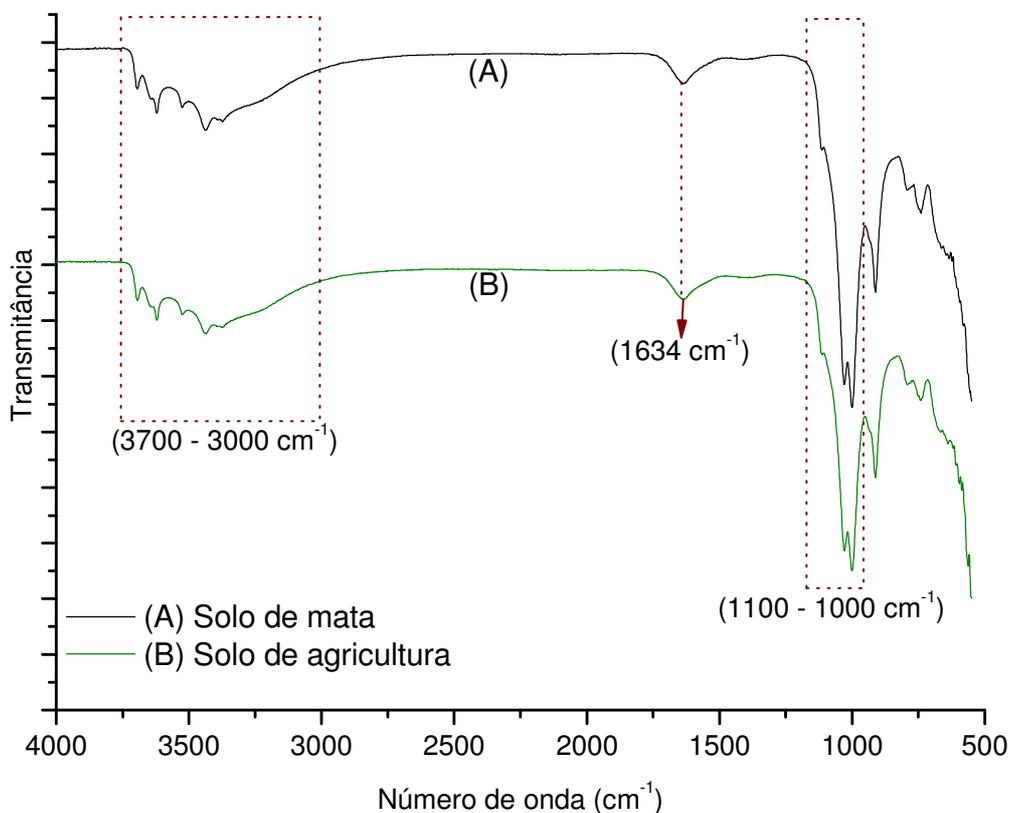


Figura 10 Espectros de FTIR do solo de mata (A) e de agricultura (B).

Os espectros de FTIR dos solos de mata e agricultura (Figura 10) não apresentaram variações expressivas em relação às bandas de grupos funcionais identificadas por meio da técnica.

Observa-se para ambos os solos, bandas correspondentes às vibrações de estiramento-OH de umidade residual e de grupamentos carboxílicos na região entre 3700 a 3000 cm^{-1} (banda com alargamento expressivo) e ainda, possíveis bandas de estiramento de grupos N-H na região de 3620 e 3525 cm^{-1} (FREIXO, CANELLAS e MACHADO, 2002; ILANI, SCHULZ e CHEFETZ, 2005; FERREIRA, 2008; CZYCZA, 2009; DIAS et al., 2009; MARTINS, 2009; FERRARESI, 2010; FIALHO et al., 2010).

A banda em 1634 cm^{-1} pode ser atribuída a duplas ligações carbono-carbono (C=C), características de material mais humificado (STEVENSON, 1994). Além disso, a faixa 1630–1720 cm^{-1} compreende as vibrações de grupamentos carbonílicos (C=O), que podem estar

sobrepostos à banda C=C (DIAS et al., 2009). Os grupos carbonílicos podem ser oriundos de substâncias oxidadas, ácidos graxos e ácidos húmicos presentes no solo.

Ilani, Schulz e Chefetz (2005), Ferreira (2008), Dias *et al.* (2009), Dobbss *et al.* (2009), Arend (2010) e Fialho *et al.* (2010) afirmaram que na faixa de 1100 a 1000 cm^{-1} as bandas características podem estar associadas à presença de parte das cadeias de polissacarídeos dos ácidos húmicos do solo. Dorado *et al.* (2005) associaram a banda em 1030 cm^{-1} às vibrações de estruturas residuais da decomposição de carboidratos e grupos metoxil de lignina, advertindo que a concentração destes grupos funcionais contendo oxigênio se comporta como indicador do potencial sortivo do solo.

Na região abaixo de 1000 cm^{-1} verificam-se bandas características de ligações de silicatos (do tipo Si-O) presentes nos argilominerais do solo (LIMA et al., 2004; MARTINS, 2009).

As características físico-químicas das ARSs tratadas em biodigestor e esterqueiras na forma dissolvida e total são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 Caracterização das águas residuárias de suinocultura

Parâmetros	Unidade	MOT-B	MOD-B	MOT-E	MOD-E
pH _(CaCl2)	-	7,15	8,27	7,20	8,07
C.E.	$\mu\text{S cm}^{-1}$	6.810,00	5.820,00	6.990,00	6.270,00
DQO		4.830,00	1.539,00	2.154,00	1.405,00
COT		967,00	355,60	547,30	255,40
N _{total}		1.190,00	905,30	967,90	863,30
N _{amoniacal}		980,00	812,00	884,80	812,00
N _{inorgânico}		1.092,00	868,00	921,20	840,00
N _{orgânico}		98,00	37,30	46,70	23,30
NO ₂ +NO ₃		112,00	56,00	36,40	28,00
P		61,38	37,30	52,91	25,79
K		458,50	425,00	524,00	463,50
Na		158,30	150,00	183,30	170,80
Ca	mg L^{-1}	122,50	70,50	114,00	38,00
Mg		28,00	19,00	40,00	18,00
S		37,57	21,62	31,35	23,24
B		1,10	0,76	0,93	0,47
Mn		0,93	0,21	0,61	0,14
Fe		2,15	1,39	1,61	1,17
Cu		1,16	0,20	0,55	0,18
Zn		1,70	0,73	1,77	0,30
ST		3.860,00	2.510,00	3.193,00	2.104,00
SF		2.106,00	1.674,00	2.129,00	1.457,00
SV		1.755,00	837,00	1.064,00	647,00

Protocolo de APHA, AWWA e WEF (1998). pH (potencial Hidrogeniônico); Condutividade elétrica (C.E.); Demanda Química de Oxigênio (DQO); Nitrogênio total (N_{total}); Nitrogênio amoniacal (N_{amoniacal}); Nitrogênio inorgânico (N_{inorgânico}); Nitrogênio orgânico (N_{orgânico}); Nitrito + Nitrato (NO₂+NO₃); Fósforo (P); Potássio (K); Sódio (Na); Cálcio (Ca); Magnésio (Mg); Enxofre (S); Boro (B); Manganês (Mn); Ferro (Fe); Cobre (Cu); Zinco (Zn); Sólidos totais (ST); Sólidos fixos (SF); Sólidos voláteis (SV). Carbono Orgânico Total (COT) mensurado por determinador de carbono orgânico total.

Verifica-se que MOD apresentou concentrações menores em relação à MOT para todos os parâmetros analisados (Tabela 7). Este comportamento está associado ao fato dos sólidos em suspensão e parte dos coloidais serem retidos no processo de filtração, que diminui a concentração da carga orgânica, de nutrientes e de sólidos (Figura 11). A carga orgânica da ARS tratada em biodigestor foi maior do que a ARS proveniente da esterqueira. Provável explicação para este resultado é que nas lagoas de tratamento ocorre a sedimentação parcial de sólidos suspensos sedimentáveis, que também possuem carga orgânica, enquanto que, no biodigestor, esta fração não sofre decantação no interior do reator (HAMILTON et al., 2006). Outra causa é a possível diluição da ARS oriunda de esterqueiras, visto que são sistemas abertos e sujeitos às influências de precipitações.

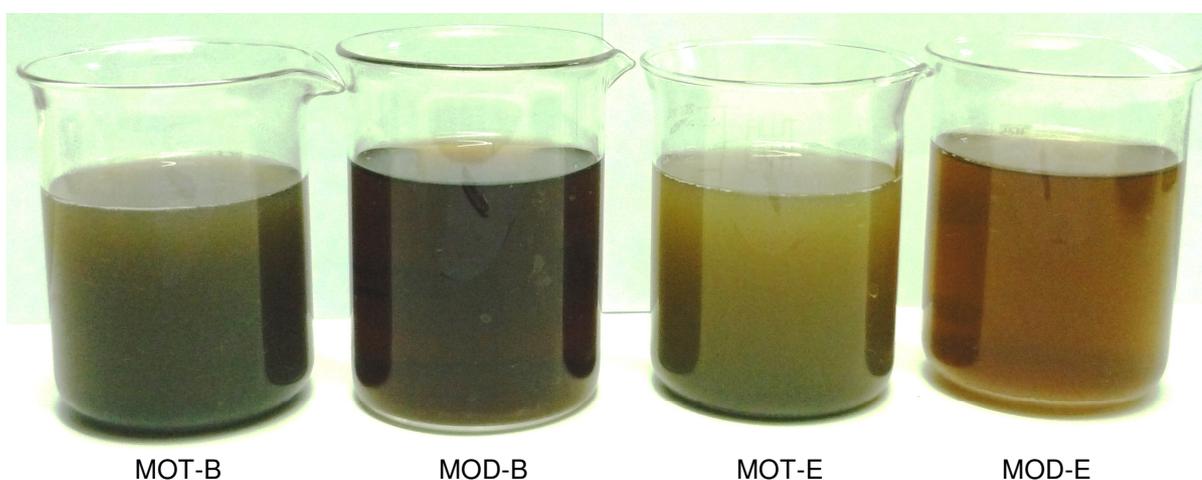


Figura 11 Aspecto visual das águas residuárias de suinocultura.

Pela técnica de infravermelho nota-se semelhança entre MOD-B, MOT-B, MOD-E e MOT-E, do ponto de vista de composição de grupos orgânicos (Figura 12).

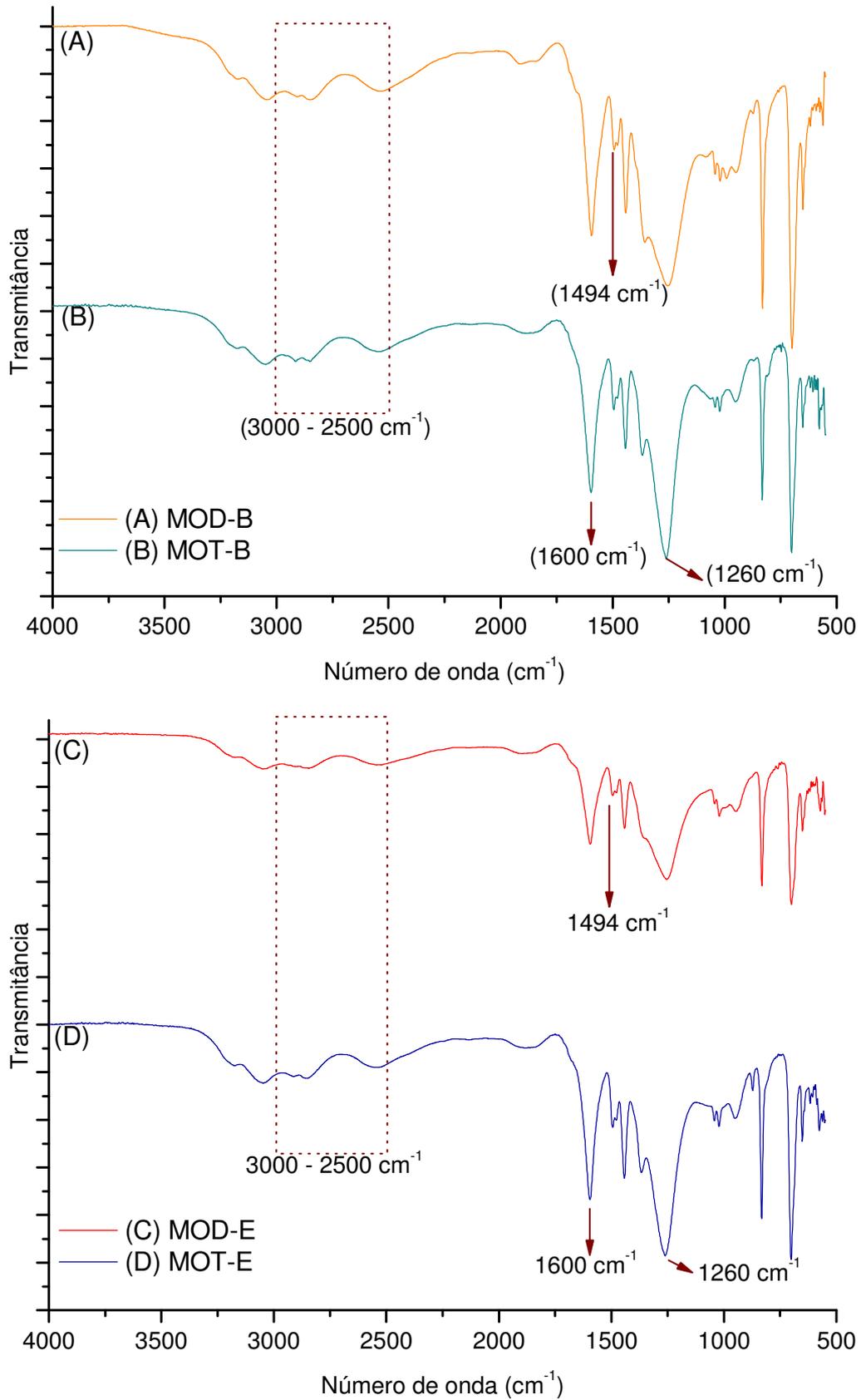


Figura 12 Espectros de FTIR das águas residuárias de suinocultura tratadas em biodigestor (A e B) e esterqueira (C e D).

Observa-se (Figura 12) acima de 3000 cm^{-1} banda referente ao estiramento C-H de compostos aromáticos (FERREIRA, 2008). A faixa de 3000 e 2500 cm^{-1} é típica de bandas relacionadas aos estiramentos C-H de compostos alifáticos (FREIXO et al., 2002; DICK, SANTOS e FERRANTI, 2003; LIMA et al., 2004; DIAS et al., 2009). Dias *et al.* (2009) destacaram que a banda de absorção característica dos grupos metil e metileno (CH_2 e CH_3) ocorre em comprimentos de onda de 2940 - 2840 cm^{-1} . A banda de 1600 cm^{-1} indica a presença de grupos carbonílicos referentes a amida, caracterizando a presença de compostos nitrogenados na ARS. Observa-se banda pouco pronunciada na região de 1494 cm^{-1} . Freixo *et al.* (2002) associaram esta região à presença de ligação C=C de aromáticos, característica inerente aos compostos lábeis da matéria orgânica. Stevenson (1994) atribuiu bandas nas regiões de 2920 - 2850 e 1450 cm^{-1} aos estiramentos e deformação C-H, respectivamente, de materiais alifáticos ricos em compostos não humificados, como é o caso dos carboidratos. Ilani, Schulz e Chefetz (2005) associaram a região compreendida entre 1240 - 1260 cm^{-1} à presença de ligações carbono-carbono de compostos aromáticos. Na região entre 1100 a 1000 cm^{-1} pode-se ter estiramento C-O de polissacarídeos (ILANI, SCHULZ e CHEFETZ, 2005; SCHIAVO, CANELLAS e MARTINS, 2007; SONG, CHEN e YANG, 2008; DIAS et al., 2009). Kuroki *et al.* (2009), que estudaram as características da ARS submetida ao processo de biodigestão anaeróbia, observaram que a intensidade das bandas registradas pelo infravermelho nessa região é constante durante todo o processo de tratamento, tendo em vista que muitos polissacarídeos apresentam alta resistência à degradação biológica. A região abaixo de 1000 cm^{-1} geralmente pode ser atribuída à impressão digital de substâncias aromáticas e a compostos silicatados (SCHIAVO, CANELLAS e MARTINS, 2007; FERREIRA, 2008; KUROKI et al., 2009).

5.2 Adsorção e dessorção do alaclor no solo

Os valores do coeficiente de adsorção ($k_f(s)$) e do coeficiente de distribuição ($k_d(s)$) no ensaio de adsorção (Tabela 8) foram maiores na presença da ARS em comparação ao Controle, exceto a MOD-B que foi estatisticamente igual ao Controle. Isso indica que existe maior capacidade de adsorção dos solos, e conseqüentemente menor potencial de lixiviação do alaclor, na presença da matéria orgânica da ARS (Figura 13). Outros autores também observaram este comportamento com pesticidas do grupo das cloroacetamidas e diferentes formas de adição de carbono orgânico ao solo (WEBER e PETER, 1982; PETER e WEBER, 1985; CLAY et al. 1997; ARCHANGELO et al., 2004). Segundo Torrents, Jayasundera e Schmidt (1997), os herbicidas do grupo das cloroacetamidas podem ser adsorvidos na matéria orgânica por transferência de carga ou por forças de Van Der Waals entre o núcleo aromático e os anéis aromáticos da superfície da matéria orgânica e por pontes de

hidrogênio entre o oxigênio carbonílico do grupo amida do herbicida e o hidrogênio dos grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes na superfície da matéria orgânica.

Tabela 8 Parâmetros do teste de adsorção e dessorção obtidos a partir da equação de *Freundlich* em Latossolo Vermelho distroférico sob a adição de matéria orgânica total e dissolvida

Tratamentos	Adsorção					Dessorção				
	$kf_{(s)}^*$ (L kg ⁻¹)	$n_{(s)}$	r^2	$kd_{(s)}$ (L kg ⁻¹)*	ps (%)	$kf_{(d)}^*$ (L kg ⁻¹)	$n_{(d)}$	r^2	H (n_s/n_d)	pd (%)
Controle	2,47 (a)	0,93	0,98	2,12 (a)	67,53	3,85 (a)	0,88	0,95	1,06	62,18
MOT - B	7,49 (b)	1,22	0,97	9,28 (b)	78,16	7,57 (b)	0,93	0,99	1,31	83,86
MOD - B	5,98 (ab)	1,11	0,99	6,98 (b)	73,60	7,87 (b)	0,95	0,99	1,17	84,70
MOT - E	8,57 (b)	1,01	0,93	8,70 (b)	76,32	8,23 (b)	0,88	0,98	1,15	83,83
MOD - E	7,04 (b)	1,04	0,96	7,48 (b)	75,19	7,08 (b)	1,00	1,00	1,04	84,19

* Letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre si de acordo com o Teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Coeficientes de adsorção ($kf_{(s)}$), coeficientes de dessorção ($kf_{(d)}$), fator de linearidade da equação (n), coeficientes de distribuição na adsorção ($kd_{(s)}$), coeficientes de correlação (r^2), índices de histerese (H), ps (percentuais de adsorção) e pd (percentuais de dessorção).

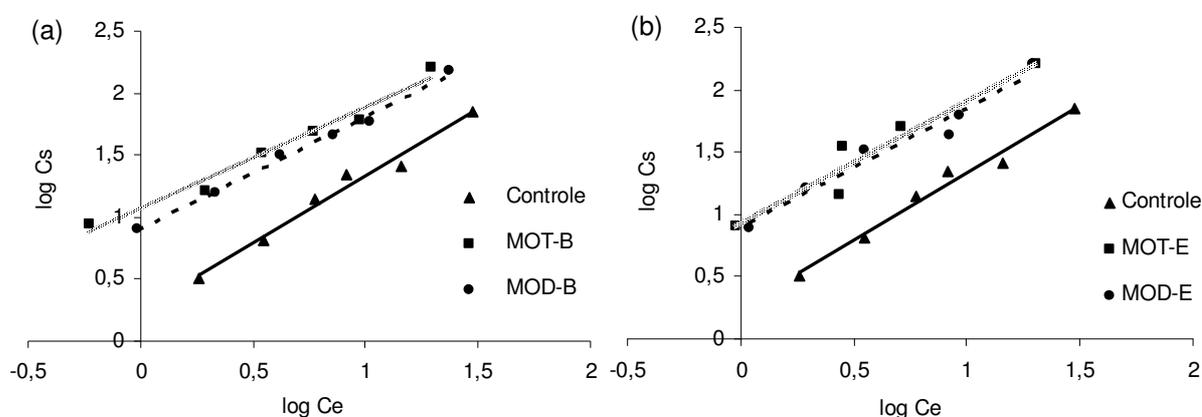


Figura 13 Isotermas de adsorção segundo o modelo linearizado de Freundlich para os tratamentos com matéria orgânica total (MOT) e dissolvida (MOD) provenientes de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor (a) e esterqueira (b).

O fato da MOD-B ter apresentado $kf_{(s)}$ menor que MOT-B, MOT-E e MOD-E pode ser atribuído à maior proporção de carbono orgânico total de MOD em MOT (Tabela 7), sendo de 46,67% e 36,77% para ARS de esterqueira e biodigestor, respectivamente, o que induz menor adsorção e, conseqüentemente, maior lixiviação.

Guo *et al.* (1993) estudaram a adsorção do alaclor em solos adubados com resíduo rico em carbono e verificaram que o $kf_{(s)}$ para este composto também aumentou em solos

que receberam o material orgânico em relação ao Controle. Segundo Koskinen *et al.* (2003), a adsorção e a biodisponibilidade do alaclor podem estar relacionadas tanto com o conteúdo de matéria orgânica, quanto com o conteúdo de argila, CTC e uso do solo. Portanto, à medida que o teor de matéria orgânica e o conteúdo de argila do solo aumentam, a adsorção aumenta e a biodisponibilidade diminui (PETER e WEBER, 1985). Esta relação foi confirmada por Oliveira Jr e Regitano (2009) que constataram que a correlação entre os valores de $k_{f(s)}$ e os teores de carbono orgânico do solo é linear, ou seja, à medida que há aumento no teor de carbono orgânico no solo, há aumento no $k_{f(s)}$ do herbicida.

Em estudo realizado por Dorado *et al.* (2005), verificou-se que a adsorção e a dessorção do alaclor foi dependente das adubações realizadas com resíduos lignocelulósicos e dejetos de gado praticadas por 16 anos. Constatou-se que $k_{f(s)}$ seguiu a seguinte ordem: Controle < resíduos de culturas < dejetos de gado. Tal ordem seguiu o conteúdo de carbono orgânico contido nas amostras de solo. Os autores concluíram que práticas agrícolas que incluem o incremento de material orgânico no solo têm efeito benéfico no controle da lixiviação e adsorção de pesticidas.

Embora os valores de $k_{f(s)}$ tenham sido maiores para os tratamentos que receberam ARS, pode-se afirmar que o alaclor apresentou baixa adsorção, visto que possui valor de $k_{f(s)}$ menor que 24 L kg^{-1} (IBAMA, 1990). Este comportamento pode estar associado à solubilidade do alaclor em água (172 mg L^{-1}). A interação do pesticida com a matéria orgânica, em geral, é privilegiada pelo caráter hidrofóbico do pesticida. Desta forma, como é o caso do alaclor, supõe-se que substâncias mais polares, que possuem por sua vez um menor caráter hidrofóbico, tendam a ser adsorvidas em menores quantidades na matéria orgânica do solo.

Andrade *et al.* (2010) explicaram que a matéria orgânica possui sítios tridimensionais que atuam na retenção dos compostos iônicos e não-iônicos e que nos herbicidas com valores de k_d entre 1 e 10 L kg^{-1} , como observado para todos os tratamentos (Tabela 8), pequenas mudanças na adsorção podem acarretar grandes variações na quantidade de produto na solução do solo e, conseqüentemente, na sua lixiviação.

De acordo com Anderson e Christensen (1988), baixos valores de k_d indicam que a maior parte do elemento presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível para o transporte, para outros processos químicos ou para a absorção pelas raízes das plantas. Observa-se na Tabela 8 que o menor valor de $k_{d(s)}$ foi para o Controle e que houve uma tendência das ARSs na forma dissolvida apresentarem valores menores de $k_{d(s)}$ quando comparadas a MOT. Este comportamento também foi observado por Li, Xing e Torello (2005) e possivelmente é devido à formação de complexos da MOD com o pesticida ou pela disputa pelos sítios de ligação (GRABER *et al.*, 1995; CELIS, BARRIUSO e HOUOT, 1998; NELSON *et al.*, 2000; CESPEDES *et al.*, 2002, FENOLL *et al.*, 2011). Cornejo *et al.* (2005) explicaram que a interação de pesticidas em solução é de interesse particular

quando há adição de material orgânico aos solos, visto que há a introdução tanto de matéria orgânica sólida quanto de MOD. Embora na maioria dos casos o incremento de material orgânico no solo resulta na redução da lixiviação, em alguns casos o contrário é observado. Os autores explicaram que a redução da lixiviação ocorre pelo aumento na adsorção, como consequência do surgimento de novos sítios de adsorção na superfície do solo e significativo aumento nas taxas de degradação devido ao aumento no conteúdo de matéria orgânica, com subsequente aumento na atividade microbiológica.

Resultado semelhante ao $k_{d(s)}$ (Tabela 8) foi observado por Li, Xing e Torello (2005), em que a adsorção do 2,4-D, naftaleno e clorpirifos diminuiu com o aumento da concentração da MOD proveniente de fertilizante orgânico comercial. Huang e Lee (2001) avaliaram a interação do solo, o inseticida clorpirifos e a MOD proveniente de dejetos de aves, suínos e bovinos. A MOD de todos os dejetos apresentou forte afinidade com o clorpirifos, resultando na redução da adsorção do inseticida no solo. O mesmo foi observado por Jiang *et al.* (2008), que estudaram o efeito da MOD na mobilidade do prometryne e observaram a diminuição da adsorção do herbicida e o aumento da dessorção no solo, aumentando sua mobilidade. Celis, Barriuso e Houot (1998) obtiveram o mesmo resultado com a atrazina adicionando lodo de esgoto líquido ao solo.

De acordo com a classificação proposta por Giles *et al.* (1960), isotermas que apresentam valores dos coeficientes angulares menores que um (1,0) se enquadram no tipo-L, como é o caso dos tratamentos com ARS (Tabela 9), indicando diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração do pesticida. Marchese (2007) ressaltou que nestes casos, quanto maior a concentração do pesticida, menor é o seu potencial de adsorção e menor é a porcentagem adsorvida no solo. As isotermas que apresentam coeficientes angulares maiores que um (1,0), como é o caso do Controle, enquadram-se no tipo-C, que denotam a ocorrência de novos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida (GILES *et al.*, 1960). Casagrande e Soares (2009) destacaram que isotermas do tipo-L são caracterizadas por uma inclinação inicial que não aumenta com o aumento da concentração do soluto na solução do solo, resultado da alta afinidade relativa da fase sólida do solo pelo soluto a baixas concentrações. À medida que os sítios reativos vão sendo ocupados, a intensidade de adsorção, ou a afinidade dos colóides pelo soluto, diminui. As isotermas do tipo-C indicam que o número de sítios disponíveis para a adsorção é constante ao longo de toda a amplitude de concentração do pesticida, mostrando relação linear entre a quantidade sorvida e em solução. Este tipo de curva resulta da distribuição constante do soluto entre as fases líquida e sólida do solo ou do aumento proporcional de sítios de adsorção à medida que a concentração do soluto aumenta. Esse comportamento das isotermas que receberam a ARS vem confirmar o estudo de Silva, Ferreira e Ferreira (2007), onde herbicidas cuja sorção no solo é muito dependente da matéria orgânica geralmente apresentam isoterma tipo-L.

O teste “t” para coeficiente linear, não apresentou diferença estatística entre os tratamentos, indicando que as retas possuem interceptos iguais (Tabela 9). No teste “t”, para coeficiente angular, constatou-se diferenças estatísticas apenas entre MOD-B e Controle e MOT-B e Controle (Tabela 9), indicando que as retas apresentam inclinações diferentes. Portanto, pode-se afirmar que a adição de ARS tratada em biodigestor exerce influência na intensidade de adsorção do alaclor no solo, independente se na forma de MOD ou MOT. Na forma dissolvida, embora tenha se observado o efeito de maior interação do herbicida com o solo, não foi verificado maior quantidade de herbicida sorvido ($kf_{(s)}$) comparado ao Controle (Tabela 8).

Tabela 9 Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das isotermas de adsorção

Trat.	Coeficiente angular (b)	Coeficiente linear (a)	QME	Teste F QME	Teste T (b)	Teste T (a)
MOD-B MOD-E	0,898 0,966	0,911 0,891	0,0015 0,0096	$0,16_{F_c} < 6,39_{F_t}$ $QME_{MOD-B} = QME_{MOD-E}$	$0,69_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $b_{MOD-B} = b_{MOD-E}$	$1,90_{T_c} < 2,26_{T_t}$ $a_{MOD-B} = a_{MOD-E}$
MOD-B MOT-B	0,898 0,816	0,911 1,070	0,0015 0,0064	$0,24_{F_c} < 6,39_{F_t}$ $QME_{MOD-B} = QME_{MOT-B}$	$1,06_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $b_{MOD-B} = b_{MOT-B}$	$2,23_{T_c} < 2,26_{T_t}$ $a_{MOD-B} = a_{MOT-B}$
MOD-B MOT-E	0,898 0,986	0,911 0,932	0,0015 0,0248	$0,062_{F_c} < 9,12_{F_t}$ $QME_{MOD-B} = QME_{MOT-E}$	$0,60_{T_c} < 2,36_{T_t}$ $b_{MOD-B} = b_{MOT-E}$	$1,99_{T_c} < 2,31_{T_t}$ $a_{MOD-B} = a_{MOT-E}$
MOD-B Controle	0,898 1,090	0,911 0,242	0,0015 0,0058	$0,26_{F_c} < 6,39_{F_t}$ $QME_{MOD-B} = QME_{Controle}$	$2,31_{T_c} > 2,30_{T_t}$ $b_{MOD-B} \neq b_{Controle}$	$1,13_{T_c} < 2,26_{T_t}$ $a_{MOD-B} = a_{Controle}$
MOD-E MOT-B	0,966 0,816	0,891 1,070	0,0096 0,0064	$1,50_{F_c} < 6,39_{F_t}$ $QME_{MOD-E} = QME_{MOT-B}$	$1,32_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $b_{MOD-E} = b_{MOT-B}$	$2,19_{T_c} < 2,26_{T_t}$ $a_{MOD-E} = a_{MOT-B}$
MOD-E MOT-E	0,966 0,986	0,891 0,932	0,0096 0,0248	$0,39_{F_c} < 9,12_{F_t}$ $QME_{MOD-E} = QME_{MOT-E}$	$0,11_{T_c} < 2,36_{T_t}$ $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	$1,95_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $a_{MOD-E} = a_{MOT-E}$
MOD-E Controle	0,966 1,090	0,891 0,242	0,0096 0,0058	$1,65_{F_c} < 6,39_{F_t}$ $QME_{MOD-E} = QME_{Controle}$	$1,00_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	$1,11_{T_c} < 2,26_{T_t}$ $a_{MOD-E} = a_{Controle}$
MOT-B MOT-E	0,816 0,986	1,070 0,932	0,0064 0,0248	$0,26_{F_c} < 9,12_{F_t}$ $QME_{MOT-B} = QME_{MOT-E}$	$1,07_{F_c} < 2,36_{F_t}$ $b_{MOT-B} = b_{MOT-E}$	$2,26_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $a_{MOT-B} = a_{MOT-E}$
MOT-B Controle	0,816 1,090	1,070 0,242	0,0064 0,0058	$1,10_{F_c} < 6,39_{F_t}$ $QME_{MOT-B} = QME_{Controle}$	$2,64_{T_c} > 2,30_{T_t}$ $b_{MOT-B} \neq b_{Controle}$	$1,31_{T_c} < 2,26_{T_t}$ $a_{MOT-B} = a_{Controle}$
MOT-E Controle	0,986 1,090	0,932 0,242	0,0248 0,0058	$4,28_{F_c} < 6,59_{F_t}$ $QME_{MOT-E} = QME_{Controle}$	$0,60_{T_c} < 2,36_{T_t}$ $b_{MOT-E} = b_{Controle}$	$1,16_{T_c} < 2,30_{T_t}$ $a_{MOT-E} = a_{Controle}$

Trat. = tratamento; QME = quadrado médio; b = coeficiente angular; a = coeficiente linear. 5% de significância.

Independentemente do tipo de ARS utilizada, pode-se observar na Figura 14a, na parte inicial das curvas (abaixo de 5 mg L^{-1}), que existe uma tendência de maior inclinação nos tratamentos com ARS em relação ao Controle. Isto indica que existe alta afinidade do pesticida com o carbono orgânico adicionado ao solo.

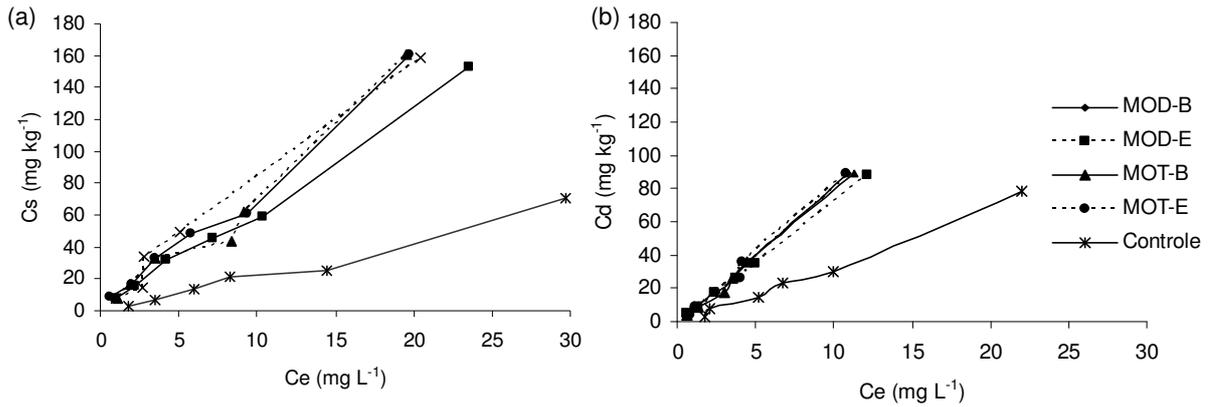


Figura 14 Isotermas de adsorção (a) e de dessorção (b) não linearizadas.

Independente do tipo de tratamento (biodigestor ou esterqueira) e da matéria orgânica (MOD ou MOT), a ARS proporcionou maior dessorção do alaclor, como se observa na Tabela 8 e Figuras 14b e 15b. Comportamento semelhante foi observado por Song, Chen e Yang (2008), em que a aplicação de MOD proveniente de lodo de esgoto e palha de trigo aumentou a dessorção do pesticida clorotoluron. Os autores explicaram que este comportamento ocorreu pela formação de um complexo estável entre o pesticida e a MOD, bem como a troca do pesticida sorvido no solo pela MOD. Os valores de $k_{f(d)}$ foram maiores que os valores de $k_{f(s)}$, exceto para o tratamento MOT-E. Essa diferença indica que a remoção do produto sorvido ao solo é baixa e que o processo de dessorção do alaclor envolve mecanismos com maior energia de ligação que a adsorção. Este mesmo comportamento foi verificado por Oliveira, Lima e Carvalho (2009) com o inseticida tiametoxam, em Latossolos, sob o efeito de fosfato e vinhaça.

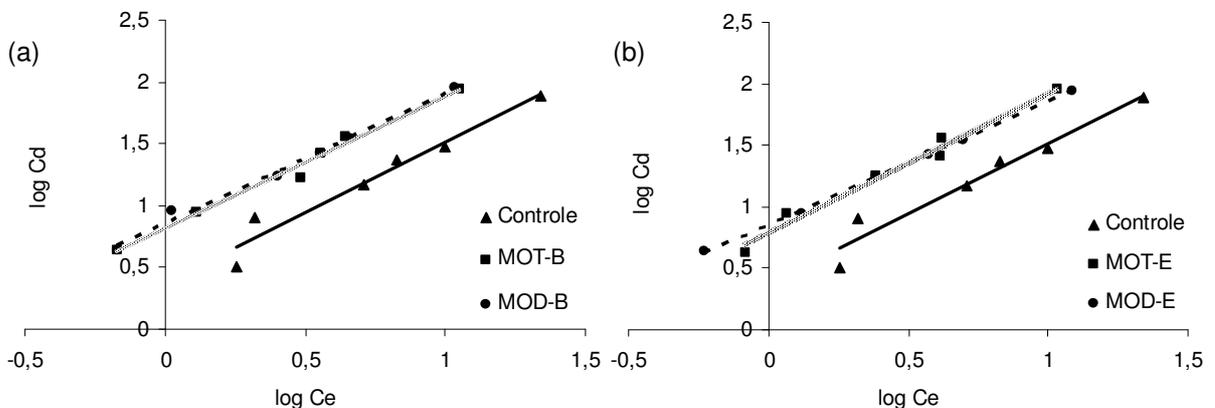


Figura 15 Isotermas de dessorção segundo o modelo linearizado de Freundlich para os tratamentos com matéria orgânica total (MOT) e dissolvida (MOD) provenientes de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor (a) e esterqueira (b).

Verificou-se que os valores de $k_{f(d)}$ foram superiores aos valores de $k_{f(s)}$ e o oposto foi verificado no parâmetro n (Tabela 8), caracterizando o fenômeno de histerese (VIVIAN et al., 2007, ANDRADE et al., 2010). Os valores de H (Tabela 8) indicam que os mecanismos que atuam nos processos de sorção são diferentes para os tratamentos testados, visto que a menor capacidade dessortiva (MOD-E) não correspondeu à ordem decrescente da adsorção do alaclor. Zhu e Selim (2000) explicaram que o fenômeno da histerese para compostos orgânicos no solo, como os pesticidas, tem sido verificado quando a energia de ligação na dessorção é maior que a energia de ligação na adsorção, corroborando com os resultados do presente estudo. De acordo com Andrade *et al.* (2010), quanto maior H , menor é a capacidade dessortiva do herbicida, ou seja, mais dificilmente o produto estará novamente disponível para as plantas. Comparando-se os valores de H para as ARSs na forma de MOD, observa-se que nestes tratamentos o alaclor está mais prontamente disponível na solução do solo que os tratamentos com ARSs na forma de MOT, assim como o Controle (Tabela 8).

O teste de comparação de retas para os valores de n das isothermas de dessorção (Tabela 10) revelou que não existe diferença estatística entre os coeficientes angulares e lineares dos tratamentos estudados. Isso significa que a intensidade de dessorção independe do incremento, do tipo de tratamento (biodigestor e esterqueira) e da forma da matéria orgânica (MOD e MOT).

Na Figura 16 são apresentados os espectros de infravermelho do solo após os ensaios de adsorção e dessorção, juntamente com o espectro do alaclor. A partir da estrutura molecular do alaclor (Figura 1) a região de 3000 a 2700 cm^{-1} do espectro do pesticida (Figura 16) é associada a estiramento C-H de compostos alifáticos (FREIXO, CANELLAS e MACHADO, 2002; DICK, SANTOS e FERRANTI, 2003; LIMA et al., 2004; DIAS et al., 2009) e a banda em 1684 cm^{-1} caracteriza-se pelas vibrações dos grupamentos carbonílicos (C=O) de amida (DIAS et al., 2009) presentes na estrutura molecular do pesticida. Abaixo de 1450 cm^{-1} há bandas características de deformação axial de C-H alifático, indicando a presença de grupamentos $-\text{CH}_2$ e estiramento $-\text{C}-\text{O}$. Abaixo de 800 cm^{-1} verifica-se o aparecimento da banda em aproximadamente 640 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao grupamento C-Cl (ARJUNAN et al., 2004).

Tabela 10 Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das isotermas de dessorção

Trat.	Coeficiente angular (b)	Coeficiente linear (a)	QME	Teste F QME	Teste T (b)	Teste T (a)																																																																																																
MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,60 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{MOD-E}	0,81 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{MOD-E}	2,25 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{MOD-E}																																																																																																
MOD-E	0,994	0,849	0,0003				MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,62 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{MOT-B}	0,42 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{MOT-B}	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,34 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	1,01 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,13 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	0,68 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,10 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,50 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-B}	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,06 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,88 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle
MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,62 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{MOT-B}	0,42 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{MOT-B}																																																																																																
MOT-B	1,080	0,805	0,0029				MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,34 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	1,01 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,13 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	0,68 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,10 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,50 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-B}	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,06 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,88 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139								
MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,34 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	1,01 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{MOT-E}																																																																																																
MOT-E	1,140	0,785	0,0053				MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,13 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	0,68 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,10 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,50 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-B}	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,06 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,88 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																			
MOD-B	1,050	0,852	0,0018	0,13 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	0,68 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-B} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-B} = a _{Controle}																																																																																																
Controle	1,140	0,374	0,0139				MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,10 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,50 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-B}	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,06 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,88 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																														
MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,10 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,50 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-B}	2,12 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-B}																																																																																																
MOT-B	1,080	0,805	0,0029				MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,06 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,88 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																																									
MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,06 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,88 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{MOT-E}	2,06 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{MOT-E}																																																																																																
MOT-E	1,140	0,785	0,0053				MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																																																				
MOD-E	0,994	0,849	0,0003	0,02 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	1,19 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOD-E} = b _{Controle}	1,26 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOD-E} = a _{Controle}																																																																																																
Controle	1,140	0,374	0,0139				MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																																																															
MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,55 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	0,62 _{Fc} < 2,30 _{Ft} B _{MOT-B} = b _{MOT-E}	1,97 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{MOT-E}																																																																																																
MOT-E	1,140	0,785	0,0053				MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139	MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																																																																										
MOT-B	1,080	0,805	0,0029	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	0,43 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-B} = b _{Controle}	1,21 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-B} = a _{Controle}																																																																																																
Controle	1,140	0,374	0,0139				MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}	Controle	1,140	0,374	0,0139																																																																																					
MOT-E	1,140	0,785	0,0053	0,38 _{Fc} < 6,39 _{Ft} QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	0,00 _{Tc} < 2,30 _{Tt} B _{MOT-E} = b _{Controle}	1,18 _{Tc} < 2,26 _{Tt} A _{MOT-E} = a _{Controle}																																																																																																
Controle	1,140	0,374	0,0139																																																																																																			

Trat. = tratamento; QME = quadrado médio; b = coeficiente angular; a = coeficiente linear. 5% de significância.

Pela técnica do infravermelho médio, observa-se que as bandas correspondentes ao pesticida são bem específicas e apenas abaixo de 1100 cm⁻¹ existem bandas coincidentes entre o alaclor e o solo resultante do ensaio de sorção, que podem explicar o fenômeno da adsorção do pesticida no solo.

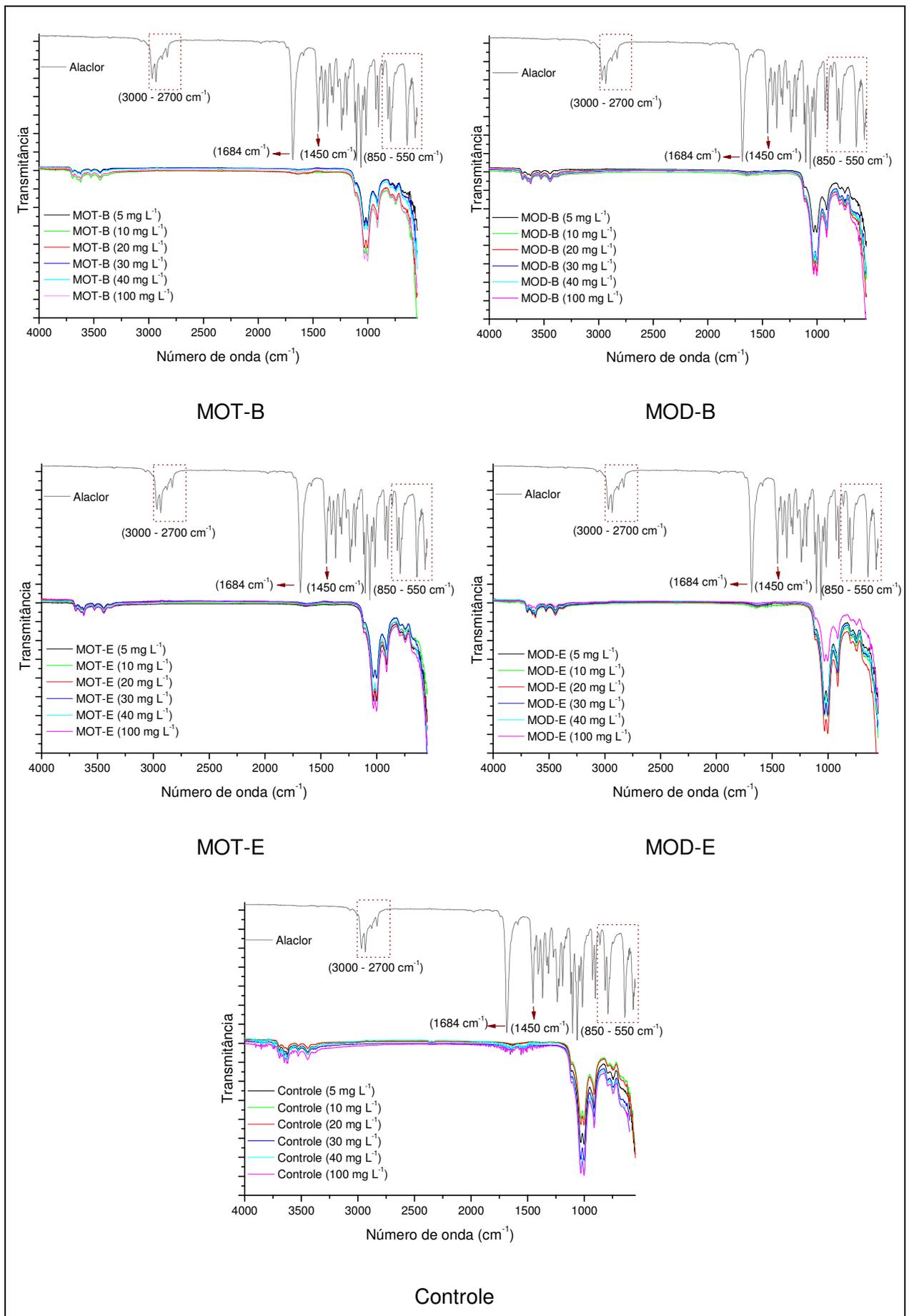


Figura 16 Espectros de FTIR do alaclor e do solo após o ensaio de adsorção e dessorção.

5.3 Lixiviação do alaclor sob o efeito das águas residuárias de suinocultura

O alaclor foi detectado no lixiviado, em geral, a partir de meio volume de poros e o *breakpoint* ocorreu ao mesmo tempo para todos os tratamentos: entre 1 e 2 volume de poros (Figura 17a e 17b). No entanto, os picos de concentração do alaclor foram diferentes, sendo MOD-B > MOD-E > Controle > MOT-E > MOT-B, corroborando com os resultados obtidos no teste de adsorção, em que os tratamentos que receberam MOD apresentaram $k_{f(s)}$ (5,98 e 7,04 L kg⁻¹ para MOD-B e MOD-E, respectivamente – Tabela 8) menores em relação aos que receberam MOT (8,57 e 7,49 para MOT-E e MOT-B, respectivamente – Tabela 8), resultando no maior potencial de lixiviação. Cruz *et al.* (2011) também observaram a rápida lixiviação do alaclor em solo arenoso, que iniciou em 0,75 volume de poros e teve o pico de concentração em 1,85 volume de poros.

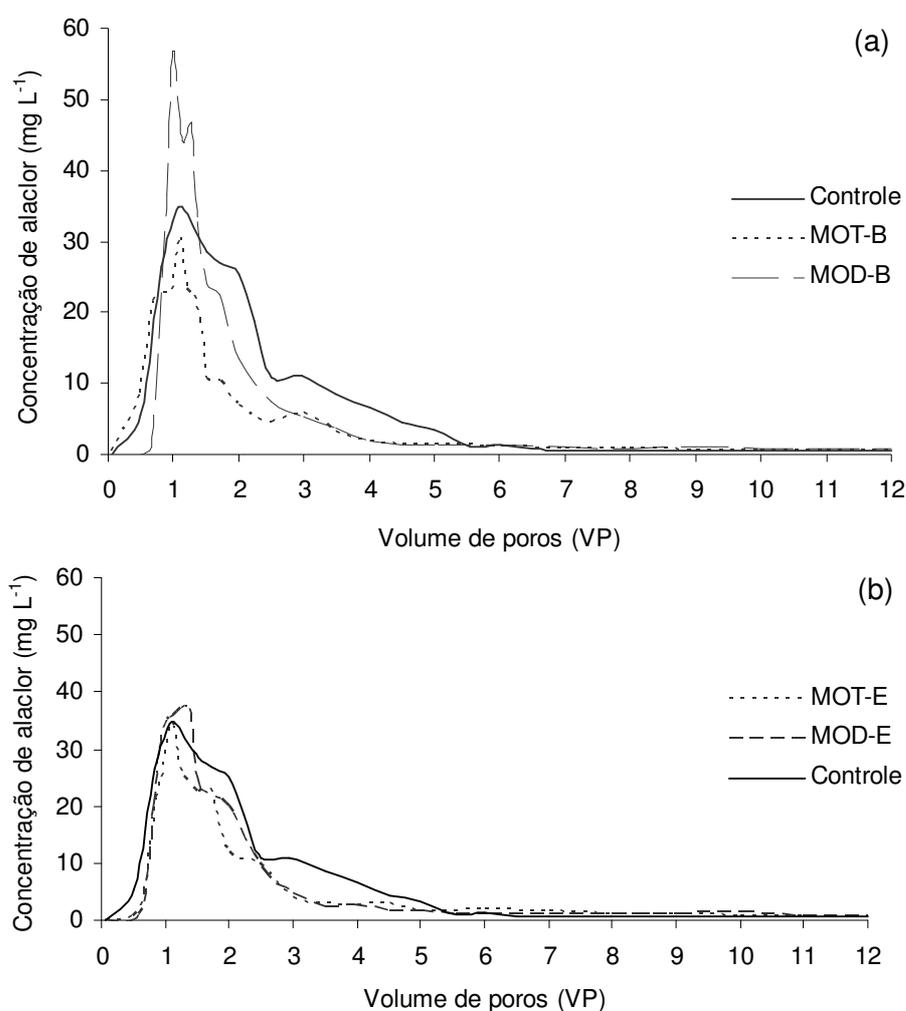


Figura 17 Curvas de eluição do alaclor na presença de matéria orgânica total (MOT) e dissolvida (MOD) proveniente de água residuária de suinocultura tratada em biodigestor (a) e esterqueira (b).

Observa-se que a MOD apresentou pico de concentração superior ao Controle, indicando que o arraste do pesticida é facilitado na presença deste tipo de matéria orgânica (CELIS, BARRIUSO e HOUOT, 1998; HUANG e LEE, 2001; DRORI, AIZENSHTAT e CHEFETZ, 2005; LI, XING e TORELLO, 2005; SONG, CHEN e YANG, 2008; JIANG et al., 2008; THEVENOT et al., 2008). Li, Xing e Torello (2005), Cox *et al.* (2007) e Fenoll *et al.* (2011) explicaram que a competição entre o pesticida e a MOD por sítios sortivos do solo pode contribuir para o aumento da lixiviação e Song, Chen e Yang (2008) complementaram que nestes casos, tem-se aumento no $k_{f(d)}$, como pode ser observado nos resultados do teste de adsorção e dessorção (Tabela 8), em que $k_{f(d)}$ dos tratamentos que receberam MOD foram maiores em relação ao Controle, em especial MOD-B. Além da competição pelos sítios sortivos, Cornejo *et al.* (2005) ressaltaram a possibilidade de ter ocorrido interação, na solução, entre a MOD e as moléculas do pesticida, facilitando os mecanismos de transporte. Neste sentido, Fawcett, Christensen e Tierney (1994) destacaram que 60 a 90% das perdas das cloroacetamidas, como metolaclor e alaclor ocorrem na fase aquosa, tendo em vista sua relativa solubilidade em água. Percebe-se ainda que a MOD-B destacou-se por apresentar maior pico de concentração (Figuras 17 e 18b) e que a MOT-E e MOT-B apresentaram comportamentos semelhantes (Figura 18a).

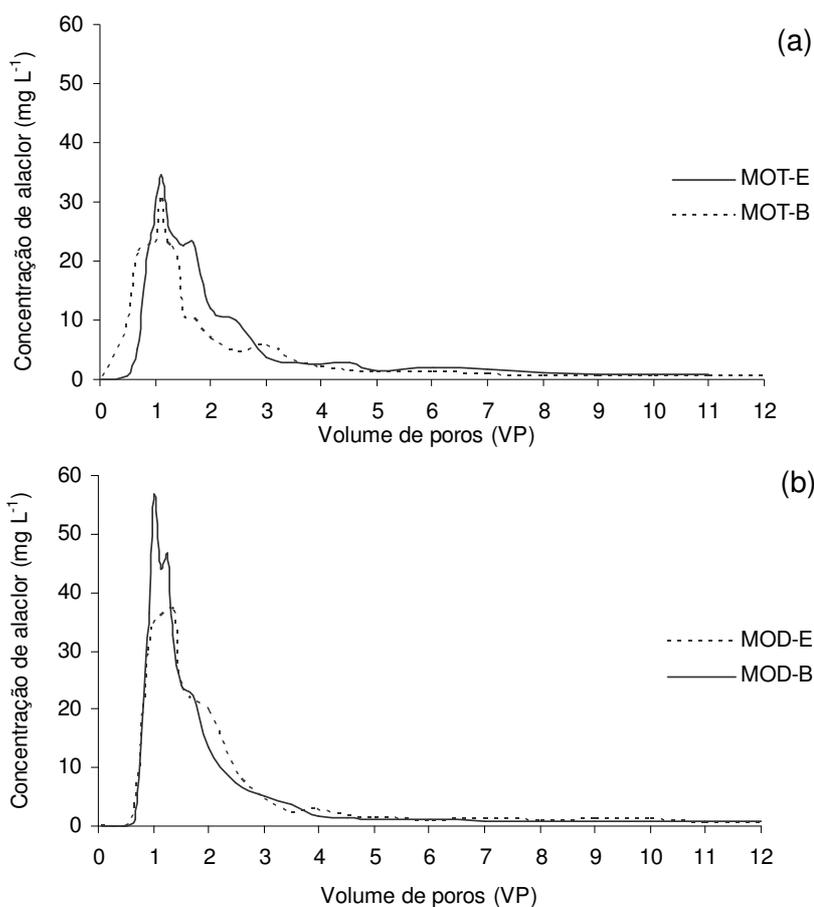


Figura 18 Comparação das curvas de eluição do alaclor sob o efeito das águas residuárias de suinocultura de biodigestor e esterqueira, de acordo com a forma da matéria orgânica: (a) matéria orgânica total (MOT) e (b) matéria orgânica dissolvida (MOD).

Estas constatações são confirmadas pelos ajustes e parâmetros hidrodispersivos determinados pelo modelo convecção-dispersão (CDE), de dois sítios de sorção (Tabela 11 e Figura 19). Os parâmetros hidrodispersivos permitem conhecer a capacidade de movimentação e contaminação dos pesticidas no solo e sua disponibilidade para o sistema radicular das plantas (CORRÊA et al., 1999).

Tabela 11 Parâmetros hidrodispersivos determinados e ajustados pelo modelo CDE de dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível do alaclor em colunas de solo na ausência e presença de água residuária de suinocultura

Tratamentos	Coeficiente de dispersão (D) cm ² h ⁻¹	Fator de retardo (R)	Coeficiente de determinação (r ²) %	Dispersividade (λ) cm	Coeficiente de distribuição (kd) L kg ⁻¹	Número de Péclet (Pe)
Controle	68,46	1,89	96,30	5,29	1,01	5,67
MOT-B	37,74	7,21	95,96	2,95	7,32	10,17
MOD-B	6,82	1,95	97,36	0,52	1,03	57,62
MOT-E	27,78	4,21	96,73	2,13	3,54	14,11
MOD-E	14,01	2,17	96,98	1,07	1,28	28,09

Observou-se pelos coeficientes de determinação – r² (Tabela 11) bons ajustes das curvas de eluição simuladas para todos os tratamentos (Figura 19). A proximidade entre os valores estimados e os obtidos experimentalmente mostra a eficiência do modelo em descrever a mobilidade do alaclor em todos os tratamentos (CORRÊA et al., 1999).

Os valores de R foram todos superiores à unidade (Tabela 11), indicando que o alaclor se moveu em velocidade mais lenta que o fluxo de água, em função do processo de sorção ao longo da coluna (BENEDÍ et al., 2005a). Este resultado era esperado, visto que as curvas de eluição (Figura 19) apresentaram deslocamento para a direita, indicando que parte do soluto é adsorvido na coluna de solo (FERREIRA et al., 2006, SANTOS et al., 2010). Melo *et al.* (2006) e Ferreira *et al.* (2006) citaram que quanto maior o R, maior a interação soluto-solo. Observa-se que o Controle, MOD-B e MOD-E apresentaram valores de R mais próximos da unidade, condizendo com os resultados de sorção (Tabela 8), pois apresentaram menores valores de $kf_{(s)}$ e, conseqüentemente, maior lixiviação. As ARSs na forma de MOT apresentaram maiores valores de R em relação aos demais tratamentos, indicando maior adsorção do pesticida na coluna, e conseqüentemente menor lixiviação (PRATA, 2002).

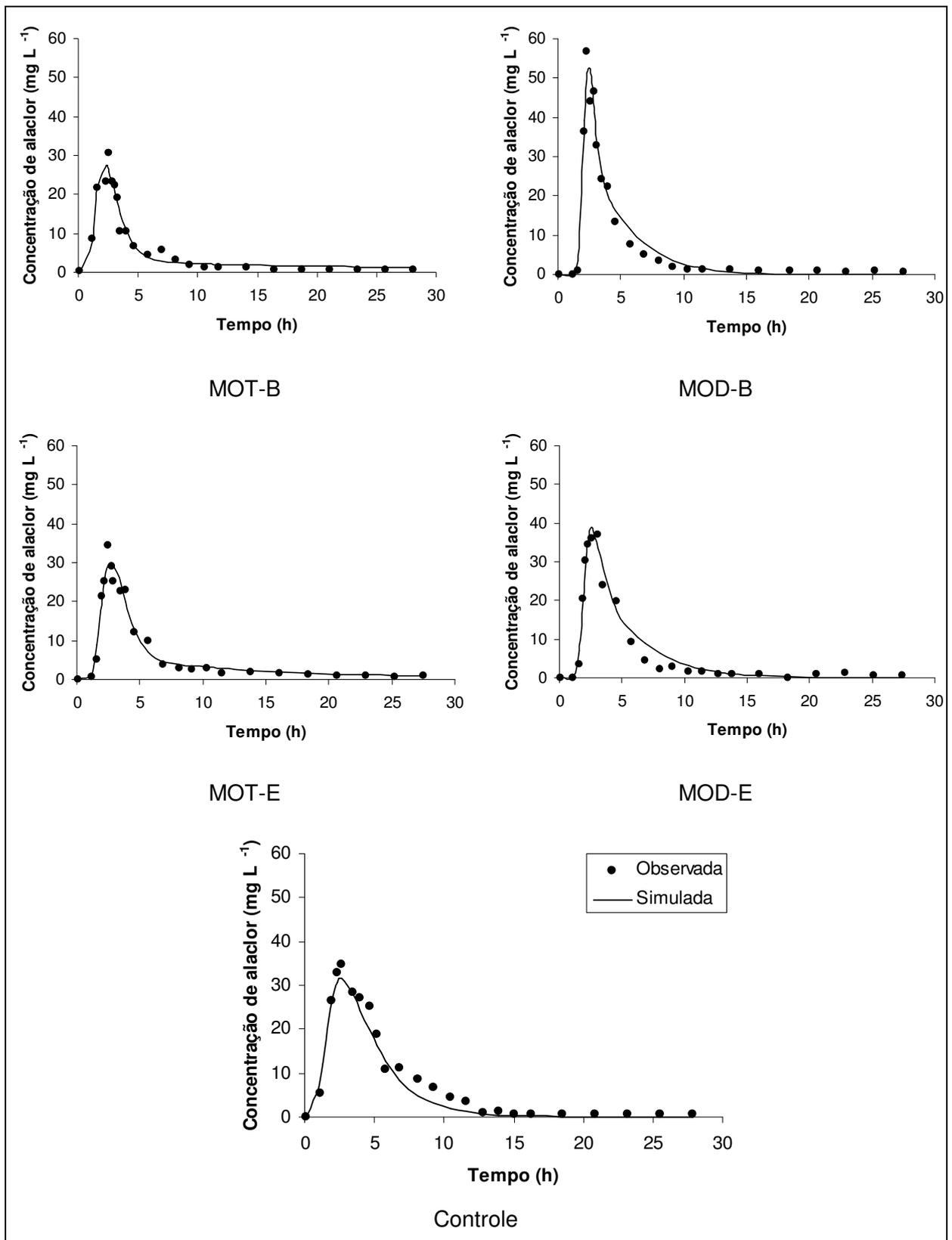


Figura 19 Curvas de eluição (observada e simulada) do alaclor em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho distroférrico tratado com água residuária de suinocultura na forma total (MOT) e dissolvida (MOD) proveniente de biodigestor (B) e esterqueira (E).

Do ponto de vista ambiental, MOT-B e MOT-E apresentaram menor probabilidade de contaminação das águas subterrâneas, pois valor maior de R significa menor mobilidade do soluto no solo (MELO et al., 2006). Cruz *et al.* (2011) também observaram maiores valores de R para colunas de solo que receberam resíduos de madeira (pinheiro e carvalho), em comparação ao valor de R obtido no Controle, utilizando solo arenoso.

Os valores de D propiciam medida da difusão-dispersão do contaminante pelo solo (CORREIA, LANGENBACH e CAMPOS, 2010). Ferreira *et al.* (2006) e Melo *et al.* (2006) explicaram que para mesma velocidade média de escoamento, valores elevados de D propiciam menor declividade da curva de eluição, causada pela maior mistura na interface entre o fluido deslocado e o deslocador. Em geral, observa-se esta tendência nos coeficientes angulares da parte inicial das curvas de eluição do alaclor (Tabela 12) e nos coeficientes angulares das curvas de eluição do alaclor a partir do pico de concentração até seis volumes de poros (Tabela 13). Nielsen e Biggar (1962) afirmaram que valores mais elevados de D são associados a menores inclinações das curvas de eluição e, por consequência, apresentam alargamento da faixa de mistura entre as soluções deslocadora no perfil do solo, tornando os acréscimos na concentração relativa (C/C_0) baixos para acréscimos no número de volume de poros. O maior valor de D foi observado no Controle, caracterizando um efeito mais pronunciado da dispersão para este solo (COSTA, ANTONINO e NETTO, 2006).

A partir do número de Péclet, pode-se constatar que o processo predominante em todos os ensaios que receberam ARS foi a convecção ($Pe > 10$), em que as partículas de soluto são transportadas pelo escoamento da água. No Controle, o transporte é considerado difusivo ($Pe < 10$), ou seja, o deslocamento do soluto é devido ao movimento térmico ocasionado pelas colisões das moléculas no fluido e ao gradiente de concentração (COSTA, ANTONINO e NETTO, 2006).

Na Tabela 11 observa-se que os valores de dispersividade foram maiores para o Controle e MOT. Miranda (2001) explicou que quanto maior a dispersividade, maior é a diferença entre a velocidade média da solução nos poros do solo e a velocidade da solução dentro dos poros individuais, ou seja, a frente de lixiviação torna-se mais dispersa. Isso explica a maior lixiviação para os tratamentos com MOD, pois a diferença entre as velocidades da solução nos poros e dentro dos poros foi menor em relação a MOT.

Os valores de kd obtidos pelo método do equilíbrio (Tabela 8) foram maiores que os resultantes do método da coluna (Tabela 11). Outros trabalhos também relataram este comportamento (GONZALEZ e UKRAINCZYK, 1999; MARAQA, 2001; BARIZON et al., 2006; PIÑEIRO et al., 2010), e esta discrepância tem sido associada a vários fatores: (a) nos ensaios com colunas de solo, o contato entre o pesticida e o solo é menor quando comparado com o método do equilíbrio, assim como o tempo para que ocorra o equilíbrio químico; (b) a coluna é um sistema aberto em que o pesticida é dessorvido e removido do

sistema, ao contrário do método do equilíbrio em que o pesticida desorvido pode ser adsorvido pela matriz novamente; (c) no método do equilíbrio a superfície específica do solo pode ser aumentada pela abrasão resultante da agitação constante, e (d) a relação solo/solução do pesticida varia de 1/5-20 no método do equilíbrio, sendo diferente das condições da coluna, portanto não-representativa das reais condições de transporte de solutos no solo (KOOKANA, AYLMORE e GERRITSE, 1992). De acordo com Correia, Langenbach e Campos (2010), o uso de ensaios de coluna para obtenção do valor R apresenta vantagens em relação à determinação do parâmetro k_d em ensaios de equilíbrio em batelada, por permitir a avaliação desse parâmetro sob condições de densidade e porosidade do solo equivalentes às de campo, bem como velocidades de percolação simulando condições de campo.

Todas as curvas de eluição obtidas (Figura 19) apresentaram formato assimétrico, com prolongamento da parte posterior ao pico de concentração, indicando que a porção posterior da curva é bifásica, ou seja, apresenta uma rápida desorção logo após o pico, seguida por uma fase mais lenta. De acordo com Pignatello (2000) este comportamento é característico de fenômenos onde ocorre sorção sob condições de não-equilíbrio químico (sorção lenta, dependente do tempo) ou quando ocorre não-equilíbrio físico, relacionado com o transporte e a heterogeneidade dos poros do solo. Barizon *et al.* (2006) e Prata *et al.* (2003) explicaram que este formato assimétrico sugere que a sorção do alaclor ocorre em dois sítios de sorção e fases diferentes: uma em que os sítios contemplam reações de adsorção/desorção rápidas (praticamente reversíveis), seguida de outra cujos sítios apresentam reações de desorção mais lentas em relação à sorção (histerese), sendo assim, dependente do tempo. Outros autores também observaram este comportamento para o imazaquim (BARIZON *et al.*, 2006), triticonazole (BEIGEL e PIETRO, 1999), atrazina (PRATA *et al.*, 2003, CASTANHO, 2009) e alaclor (XUE, CHEN e SELIM, 1997; STODDARD *et al.*, 2005).

Em todas as curvas de eluição (Figuras 17, 18 e 19) observou-se que o comportamento do herbicida foi definido até o sexto volume de poros, verificando-se tendência de estabilização das concentrações a partir deste ponto. Integrando a área total dos gráficos, observou-se que o tratamento com maior estimativa de massa de alaclor lixiviada foi o Controle (33,53 mg), seguido do MOD-B (26,75 mg), MOD-E (26,02 mg), MOT-E (23,72 mg) e MOT-B (19,40 mg). Este resultado é confirmado pelos resultados do teste de sorção que indicaram menor adsorção ($k_{f(s)}$) para o Controle em relação aos tratamentos que receberam ARS.

Na Figura 20 apresentam-se os espectros de infravermelho das ARSs e do alaclor. Observa-se que existem algumas faixas dos espectros em que os materiais possivelmente tenham a mesma composição química em termos de grupos funcionais. Esta observação

pode explicar a afinidade entre as ARSs e o alaclor, levando em consideração o princípio da solubilidade, em que semelhante dissolve de semelhante.

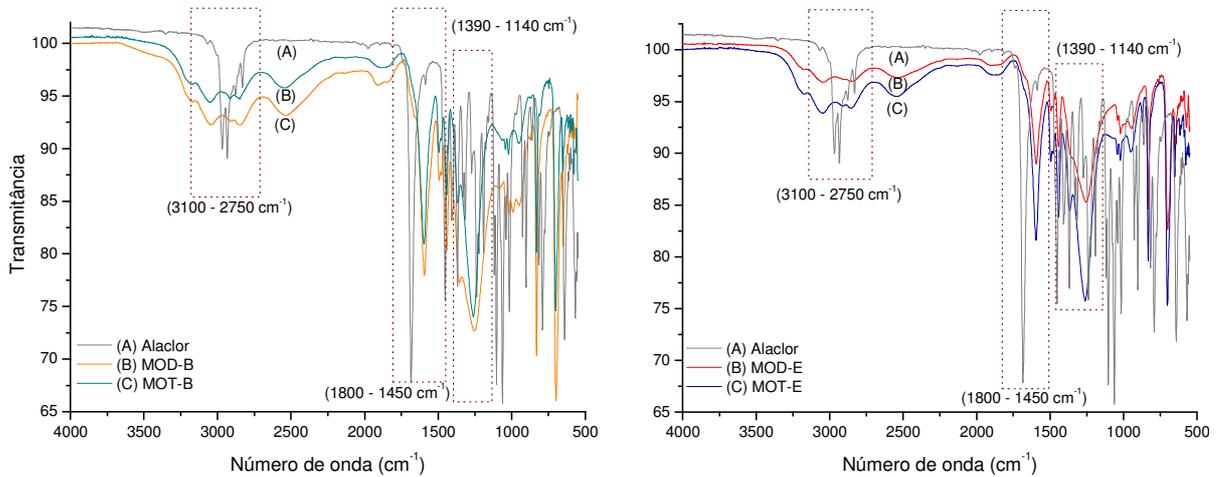


Figura 20 Espectros de FTIR do alaclor e das águas residuárias de suinocultura liofilizadas.

O teste de comparação de retas para a parte inicial das curvas de eluição (Tabela 12) revelou que todos os tratamentos obtiveram variâncias iguais pelo teste F permitindo a comparação entre os coeficientes angulares e lineares das curvas. O teste “t” para o coeficiente angular apresentou diferença estatística, ao nível de 5% de significância entre os tratamentos: MOD-B e MOT-B, MOD-B e Controle, MOT-B e MOT-E e MOT-E e Controle, indicando que as retas apresentam inclinações diferentes e condizendo com as evidências apresentadas no teste de desorção (Tabela 8). Os resultados indicam que a MOD-B apresentou lixiviação mais acentuada que MOT-B nesta parte inicial do teste, assim como MOD-B em relação ao Controle, MOT-E em relação a MOT-B e MOT-E em relação ao Controle.

Tabela 12 Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares da parte inicial das curvas de eluição do alaclor

Trat.	Coeficiente angular (b)	Coeficiente linear (a)	QME	Teste F QME	Teste T (b)	Teste T (a)																																																																																																
MOD-B	10,90	1,78	0,0808	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{MOD-E}	2,74 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-B} = b_{MOD-E}$	3,85 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{MOD-E}$																																																																																																
MOD-E	3,16	1,34	0,1059				MOD-B	10,90	1,78	0,0808	4,94 F_c < 19, F_t QME _{MOD-B} = QME _{MOT-B}	4,67 T_c > 2,78 T_t $b_{MOD-B} \neq b_{MOT-B}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{MOT-B}$	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	MOD-B	10,90	1,78	0,0808	3,77 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	2,67 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-B} = b_{MOT-E}$	3,66 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-B	10,90	1,78	0,0808	5,23 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	4,39 T_c > 2,78 T_t $b_{MOD-B} \neq b_{Controle}$	3,96 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,48 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,07 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-B}$	4,56 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-B}$	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	4,95 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,45 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	4,00 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle
MOD-B	10,90	1,78	0,0808	4,94 F_c < 19, F_t QME _{MOD-B} = QME _{MOT-B}	4,67 T_c > 2,78 T_t $b_{MOD-B} \neq b_{MOT-B}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{MOT-B}$																																																																																																
MOT-B	1,54	1,43	0,0164				MOD-B	10,90	1,78	0,0808	3,77 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	2,67 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-B} = b_{MOT-E}$	3,66 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-B	10,90	1,78	0,0808	5,23 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	4,39 T_c > 2,78 T_t $b_{MOD-B} \neq b_{Controle}$	3,96 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,48 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,07 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-B}$	4,56 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-B}$	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	4,95 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,45 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	4,00 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154								
MOD-B	10,90	1,78	0,0808	3,77 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	2,67 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-B} = b_{MOT-E}$	3,66 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{MOT-E}$																																																																																																
MOT-E	5,40	1,54	0,0214				MOD-B	10,90	1,78	0,0808	5,23 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	4,39 T_c > 2,78 T_t $b_{MOD-B} \neq b_{Controle}$	3,96 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,48 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,07 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-B}$	4,56 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-B}$	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	4,95 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,45 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	4,00 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																			
MOD-B	10,90	1,78	0,0808	5,23 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	4,39 T_c > 2,78 T_t $b_{MOD-B} \neq b_{Controle}$	3,96 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-B} \neq a_{Controle}$																																																																																																
Controle	2,33	1,50	0,0154				MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,48 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,07 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-B}$	4,56 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-B}$	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	4,95 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,45 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	4,00 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																														
MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,48 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	1,07 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-B}$	4,56 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-B}$																																																																																																
MOT-B	1,54	1,43	0,0164				MOD-E	3,16	1,34	0,1059	4,95 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,45 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	4,00 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																																									
MOD-E	3,16	1,34	0,1059	4,95 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	1,45 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{MOT-E}$	4,00 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$																																																																																																
MOT-E	5,40	1,54	0,0214				MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																																																				
MOD-E	3,16	1,34	0,1059	6,86 F_c < 19,00 F_t QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	0,58 T_c < 2,78 T_t $b_{MOD-E} = b_{Controle}$	5,32 T_c > 2,57 T_t $a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$																																																																																																
Controle	2,33	1,50	0,0154				MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																																																															
MOT-B	1,54	1,43	0,0164	0,76 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	4,77 F_c > 2,78 F_t $b_{MOT-B} \neq b_{MOT-E}$	3,74 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$																																																																																																
MOT-E	5,40	1,54	0,0214				MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154	MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																																																																										
MOT-B	1,54	1,43	0,0164	1,06 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	1,13 T_c < 2,78 T_t $b_{MOT-B} = b_{Controle}$	4,42 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$																																																																																																
Controle	2,33	1,50	0,0154				MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$	Controle	2,33	1,50	0,0154																																																																																					
MOT-E	5,40	1,54	0,0214	1,39 F_c < 19,00 F_t QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	4,06 T_c > 2,78 T_t $b_{MOT-E} \neq b_{Controle}$	3,94 T_c > 2,57 T_t $a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$																																																																																																
Controle	2,33	1,50	0,0154																																																																																																			

Trat. = tratamento; QME = quadrado médio; b = coeficiente angular; a = coeficiente linear. 5% de significância. Nota: teste realizado com valores referentes ao início da detecção do alaclor no ensaio de lixiviação até o pico de concentração do produto.

O teste de comparação de retas a partir do pico de concentração de alaclor até o sexto volume de poros das curvas de eluição (Tabela 13) revelou que todos os tratamentos obtiveram variâncias iguais pelo teste F, permitindo a comparação dos coeficientes angulares e lineares. O teste “t” para coeficiente angular apresentou diferença estatística, ao nível de 5% de significância, entre os tratamentos MOD-B e MOT-B, MOD-B e MOT-E, MOD-E e MOT-B e MOD-E e MOT-E. É evidente que os tratamentos com MOD apresentaram comportamentos de lixiviação diferentes dos tratamentos com MOT, comprovando maior potencial de perdas do herbicida por lixiviação com MOD.

Tabela 13 Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das curvas de eluição do alaclor, a partir do pico de concentração até seis volumes de poros

Trat.	Coefficiente angular (b)	Coefficiente linear (a)	QME	Teste F QME	Teste T (b)	Teste T (a)
MOD-B	-2,41	1,83	0,0068	$0,81_{F_c} < 2,85_{F_t}$	$0,72_{T_c} < 2,09_{T_t}$	$4,18_{T_c} > 2,08_{T_t}$
MOD-E	-2,52	1,90	0,0084	$QME_{MOD-B} = QME_{MOD-E}$	$b_{MOD-B} = b_{MOD-E}$	$a_{MOD-B} \neq a_{MOD-E}$
MOD-B	-2,41	1,83	0,0068	$0,77_{F_c} < 2,54_{F_t}$	$3,24_{T_c} > 2,06_{T_t}$	$4,47_{T_c} > 2,06_{T_t}$
MOT-B	-1,97	1,51	0,0088	$QME_{MOD-B} = QME_{MOT-B}$	$b_{MOD-B} \neq b_{MOT-B}$	$a_{MOD-B} \neq a_{MOT-B}$
MOD-B	-2,41	1,83	0,0068	$0,63_{F_c} < 2,54_{F_t}$	$3,16_{T_c} > 2,07_{T_t}$	$4,60_{T_c} > 2,06_{T_t}$
MOT-E	-1,95	1,65	0,0108	$QME_{MOD-B} = QME_{MOT-E}$	$b_{MOD-B} \neq b_{MOT-E}$	$a_{MOD-B} \neq a_{MOT-E}$
MOD-B	-2,41	1,83	0,0068	$0,20_{F_c} < 2,54_{F_t}$	$0,85_{T_c} < 2,09_{T_t}$	$4,66_{T_c} > 2,08_{T_t}$
Controle	-2,22	1,95	0,0340	$QME_{MOD-B} = QME_{Controle}$	$b_{MOD-B} = b_{Controle}$	$a_{MOD-B} \neq a_{Controle}$
MOD-E	-2,52	1,90	0,0084	$0,95_{F_c} < 2,94_{F_t}$	$3,30_{T_c} > 2,08_{T_t}$	$3,74_{T_c} > 2,07_{T_t}$
MOT-B	-1,97	1,51	0,0088	$QME_{MOD-E} = QME_{MOT-B}$	$b_{MOD-E} \neq b_{MOT-B}$	$a_{MOD-E} \neq a_{MOT-B}$
MOD-E	-2,52	1,90	0,0084	$0,78_{F_c} < 2,94_{F_t}$	$3,19_{T_c} > 2,09_{T_t}$	$3,87_{T_c} > 2,08_{T_t}$
MOT-E	-1,95	1,65	0,0108	$QME_{MOD-E} = QME_{MOT-E}$	$b_{MOD-E} \neq b_{MOT-E}$	$a_{MOD-E} \neq a_{MOT-E}$
MOD-E	-2,52	1,90	0,084	$0,25_{F_c} < 2,94_{F_t}$	$1,09_{T_c} < 2,08_{T_t}$	$4,06_{T_c} > 2,07_{T_t}$
Controle	-2,22	1,95	0,340	$QME_{MOD-E} = QME_{Controle}$	$b_{MOD-E} = b_{Controle}$	$a_{MOD-E} \neq a_{Controle}$
MOT-B	-1,97	1,51	0,0088	$0,81_{F_c} < 2,54_{F_t}$	$0,13_{F_c} < 2,07_{F_t}$	$4,23_{T_c} > 2,06_{T_t}$
MOT-E	-1,95	1,65	0,0108	$QME_{MOT-B} = QME_{MOT-E}$	$b_{MOT-B} = b_{MOT-E}$	$a_{MOT-B} \neq a_{MOT-E}$
MOT-B	-1,97	1,51	0,0088	$0,26_{F_c} < 2,54_{F_t}$	$1,07_{T_c} < 2,06_{T_t}$	$4,30_{T_c} > 2,06_{T_t}$
Controle	-2,22	1,95	0,0340	$QME_{MOT-B} = QME_{Controle}$	$b_{MOT-B} = b_{Controle}$	$a_{MOT-B} \neq a_{Controle}$
MOT-E	-1,95	1,65	0,0108	$0,32_{F_c} < 2,65_{F_t}$	$1,10_{T_c} < 2,07_{T_t}$	$4,37_{T_c} > 2,06_{T_t}$
Controle	-2,22	1,95	0,0340	$QME_{MOT-E} = QME_{Controle}$	$b_{MOT-E} = b_{Controle}$	$a_{MOT-E} \neq a_{Controle}$

Trat. = tratamento; QME = quadrado médio; b = coeficiente angular; a = coeficiente linear. 5% de significância.

Oliveira *et al.* (2000) observaram que o aumento da concentração de sólidos totais de ARS provocou redução na capacidade de infiltração do solo, intensificada com aplicações sucessivas. Na Tabela 7 pode-se constatar que MOD apresentou teor de sólidos totais menor em relação a MOT (35% menos), explicando, portanto, a diferença em termos de movimentação do pesticida nos macroporos do solo.

Cox *et al.* (2001), Stoddard *et al.* (2005) e Fenoll *et al.* (2011) afirmaram que a fração não dissolvida da matéria orgânica forma agregados com as partículas do solo, promovendo um bloqueio na condução dos grandes poros do solo ($> 1 \mu\text{m}$), diminuindo assim, a lixiviação. Aust *et al.* (2009) caracterizaram o teor de matéria orgânica de água residuária de suinocultura em diferentes frações, de acordo com o tamanho de partículas, e constataram que 25% do conteúdo de matéria orgânica apresenta tamanho superior a $2000 \mu\text{m}$ e 48% apresentou-se nas frações menores que $63 \mu\text{m}$, sendo que 10,8% foi detectado na classificação $< 0,45 \mu\text{m}$. McGechan (2002) destacaram que, nestas condições, cerca de 50% da matéria orgânica é altamente móvel no solo, enquanto que os 25% na fração superior a $2000 \mu\text{m}$ promove um processo de retardamento da lixiviação, a partir da superfície do solo, visto que os caminhos preferenciais de fluxo não estarão disponíveis.

Em geral, os fatores mais relatados por exercerem influência no comportamento de pesticidas no solo são pH, concentração de carbono orgânico e textura (VAN DER LINDEN *et al.*, 2009). Dorado *et al.* (2005) e Fenoll *et al.* (2011) concluíram que práticas agrícolas que incluem o incremento de material orgânico no solo têm efeito benéfico no controle da lixiviação e sorção de pesticidas, visto que ocorre a adição de carbono orgânico. Van der Linden *et al.* (2009) ressaltaram que para pesticidas e metabólitos com características ácidas, o aumento do pH do solo resulta em maior mobilidade. Na Tabela 14 são apresentados os resultados da correlação de Pearson a fim de verificar a significância da interação entre as concentrações de alaclor, COT e pH nos lixiviados. Obteve-se correlação positiva e significativa ao nível de 5% de significância entre alaclor e COT para todos os tratamentos. Entre o alaclor e pH e entre COT e pH observou-se correlação significativa e negativa apenas para o Controle e o MOD-B.

Tabela 14 Correlação de Pearson para alaclor, COT e pH nos lixiviados

	Controle		MOD-E		MOT-E		MOD-B		MOT-B	
	Alaclor	COT	Alaclor	COT	Alaclor	COT	Alaclor	COT	Alaclor	COT
COT	0,866*		0,985*		0,981*		0,969*		0,981*	
pH	-0,958*	-0,847*	-0,052 ^{ns}	0,049 ^{ns}	0,714 ^{ns}	0,752 ^{ns}	-0,872*	-0,958*	0,639 ^{ns}	0,527 ^{ns}

“**” = significativo; ^{ns} = não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Observou-se que os picos de concentração do alaclor (Figuras 17, 18 e 19) ocorreram concomitantemente aos picos de lixiviação de COT para todos os tratamentos (Figura 21). Neste sentido, Cox *et al.* (2007) e Majumdar e Singh (2007) explicaram que o COT adicionado pode sofrer reações de adsorção pelo solo e salientar o transporte de contaminantes.

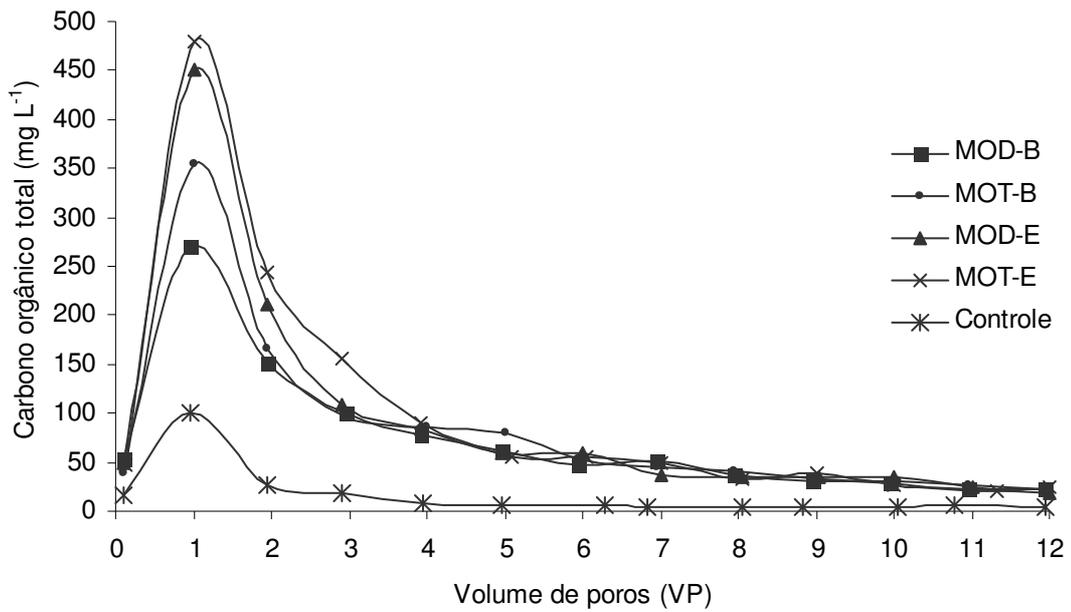


Figura 21 Carbono orgânico total nos lixiviados dos tratamentos MOD-B, MOT-B, MOD-E, MOT-E e Controle.

Através dos espectros de FTIR (Figura 22) observou-se a eficiência do processo de lixiviação, visto que não se verificam diferenças significativas entre os espectros do solo antes e após o ensaio de lixiviação. Este resultado indica que os 12 V_P utilizados para a eluição da solução pela coluna proporcionaram o arraste do alaclor aplicado, bem como da matéria orgânica adicionada via ARS. Possivelmente o alaclor e a ARS que permaneceram no solo após o ensaio são quantidades pequenas e que não foram detectadas pela técnica. Além disso, a adição de ARS pode não ter sido notada nos espectros em função da sobreposição com as bandas características do solo.

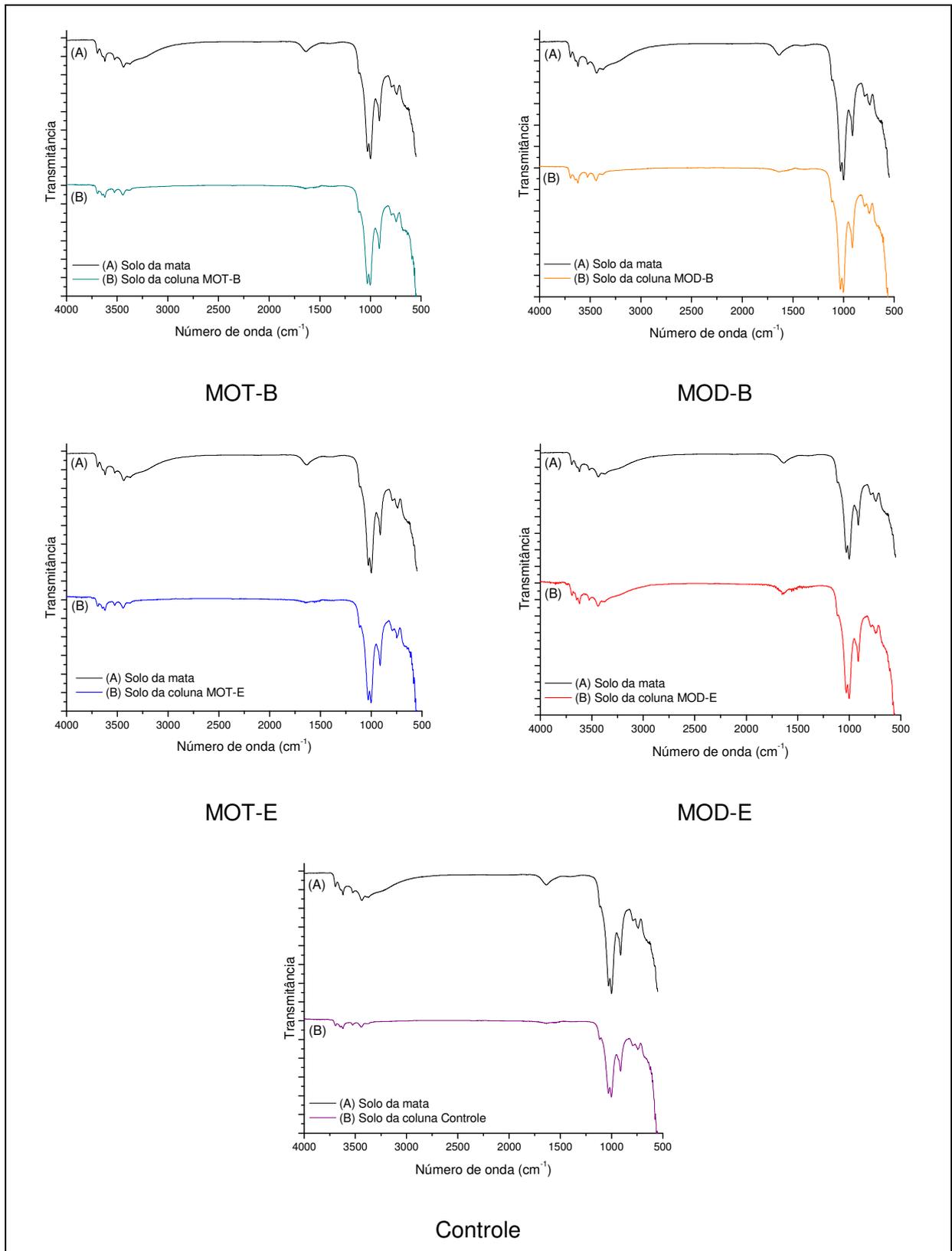


Figura 22 Espectros de FTIR dos solos das colunas após o ensaio de lixiviação.

O teste de comparação de retas a partir do pico de concentração de alaclor e COT até o sexto volume de poros das curvas de eluição (Tabela 15) revelou que todos os tratamentos obtiveram variâncias iguais pelo teste F, permitindo a comparação dos

coeficientes angulares e lineares. O teste “t” para coeficiente angular apresentou diferença estatística, ao nível de 5% de significância entre MOD-B e MOT-E e MOD-B e Controle. O resultado indica que, possivelmente, MOD-B apresenta, em termos qualitativo e quantitativo, COT diferenciado, capaz de induzir maior interação com o alaclor e, consequentemente, maior lixiviação.

Tabela 15 Teste de comparação dos coeficientes angulares e lineares das curvas de eluição do alaclor com o carbono orgânico total, a partir do pico de concentração até seis volume de poros

Trat.	Coeficiente angular (b)	Coeficiente linear (a)	QME	Teste F QME	Teste T (b)	Teste T (a)
MOD-B	2,38	-4,08	0,0175	0,86 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	2,28 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	4,77 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
MOD-E	1,73	-2,90	0,0203	QME _{MOD-B} = QME _{MOD-E}	b _{MOD-B} = b _{MOD-E}	a _{MOD-B} ≠ a _{MOD-E}
MOD-B	2,38	-4,08	0,0175	0,44 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	1,54 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	4,76 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
MOT-B	1,80	-3,10	0,0395	QME _{MOD-B} = QME _{MOT-B}	b _{MOD-B} = b _{MOT-B}	a _{MOD-B} ≠ a _{MOT-B}
MOD-B	2,38	-4,08	0,0175	1,07 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	3,85 _{Tc} > 2,31 _{Tt}	4,62 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
MOT-E	1,37	-2,22	0,0164	QME _{MOD-B} = QME _{MOT-E}	b _{MOD-B} ≠ b _{MOT-E}	a _{MOD-B} ≠ a _{MOT-E}
MOD-B	2,38	-4,08	0,0175	0,22 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	3,30 _{Tc} > 2,31 _{Tt}	4,66 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
Controle	1,01	-0,32	0,0796	QME _{MOD-B} = QME _{Controle}	b _{MOD-B} ≠ b _{Controle}	a _{MOD-B} ≠ a _{Controle}
MOD-E	1,73	-2,90	0,0203	0,51 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	0,20 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	3,65 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
MOT-B	1,80	-3,10	0,0395	QME _{MOD-E} = QME _{MOT-B}	b _{MOD-E} = b _{MOT-B}	a _{MOD-E} ≠ a _{MOT-B}
MOD-E	1,73	-2,90	0,0203	1,24 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	1,52 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	3,50 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
MOT-E	1,37	-2,22	0,0164	QME _{MOD-E} = QME _{MOT-E}	b _{MOD-E} = b _{MOT-E}	a _{MOD-E} ≠ a _{MOT-E}
MOD-E	1,73	-2,90	0,0203	0,25 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	2,01 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	3,01 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
Controle	1,01	-0,32	0,0796	QME _{MOD-E} = QME _{Controle}	b _{MOD-E} = b _{Controle}	a _{MOD-E} ≠ a _{Controle}
MOT-B	1,80	-3,10	0,0395	2,41 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	1,31 _{Fc} < 2,31 _{Ft}	3,65 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
MOT-E	1,37	-2,22	0,0164	QME _{MOT-B} = QME _{MOT-E}	b _{MOT-B} = b _{MOT-E}	a _{MOT-B} ≠ a _{MOT-E}
MOT-B	1,80	-3,10	0,0395	0,50 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	1,79 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	3,19 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
Controle	1,01	-0,32	0,0796	QME _{MOT-B} = QME _{Controle}	b _{MOT-B} = b _{Controle}	a _{MOT-B} ≠ a _{Controle}
MOT-E	1,37	-2,22	0,0164	0,21 _{Fc} < 6,39 _{Ft}	1,07 _{Tc} < 2,31 _{Tt}	2,33 _{Tc} > 2,26 _{Tt}
Controle	1,01	-0,32	0,0796	QME _{MOT-E} = QME _{Controle}	b _{MOT-E} = b _{Controle}	a _{MOT-E} ≠ a _{Controle}

Trat. = tratamento; QME = quadrado médio; b = coeficiente angular; a = coeficiente linear. 5% de significância.

A partir da proporção entre os coeficientes angulares de MOD-B e MOT-E verificou-se que MOD-B liga-se 1,74 vezes mais fortemente ao COT lixiviado que MOT-E. Da mesma forma, MOD-B liga-se 2,36 vezes mais fortemente ao COT lixiviado que o Controle. Assim, observou-se que a MOD proveniente do biodigestor destacou-se no que se refere à lixiviação de alaclor e que parte deste comportamento está associada ao COT lixiviado.

Observou-se aumento do pH nos volumes de poros iniciais (Figura 23), tendendo à aproximação do valor de pH da água ultra-pura utilizada como eluente (6,3).

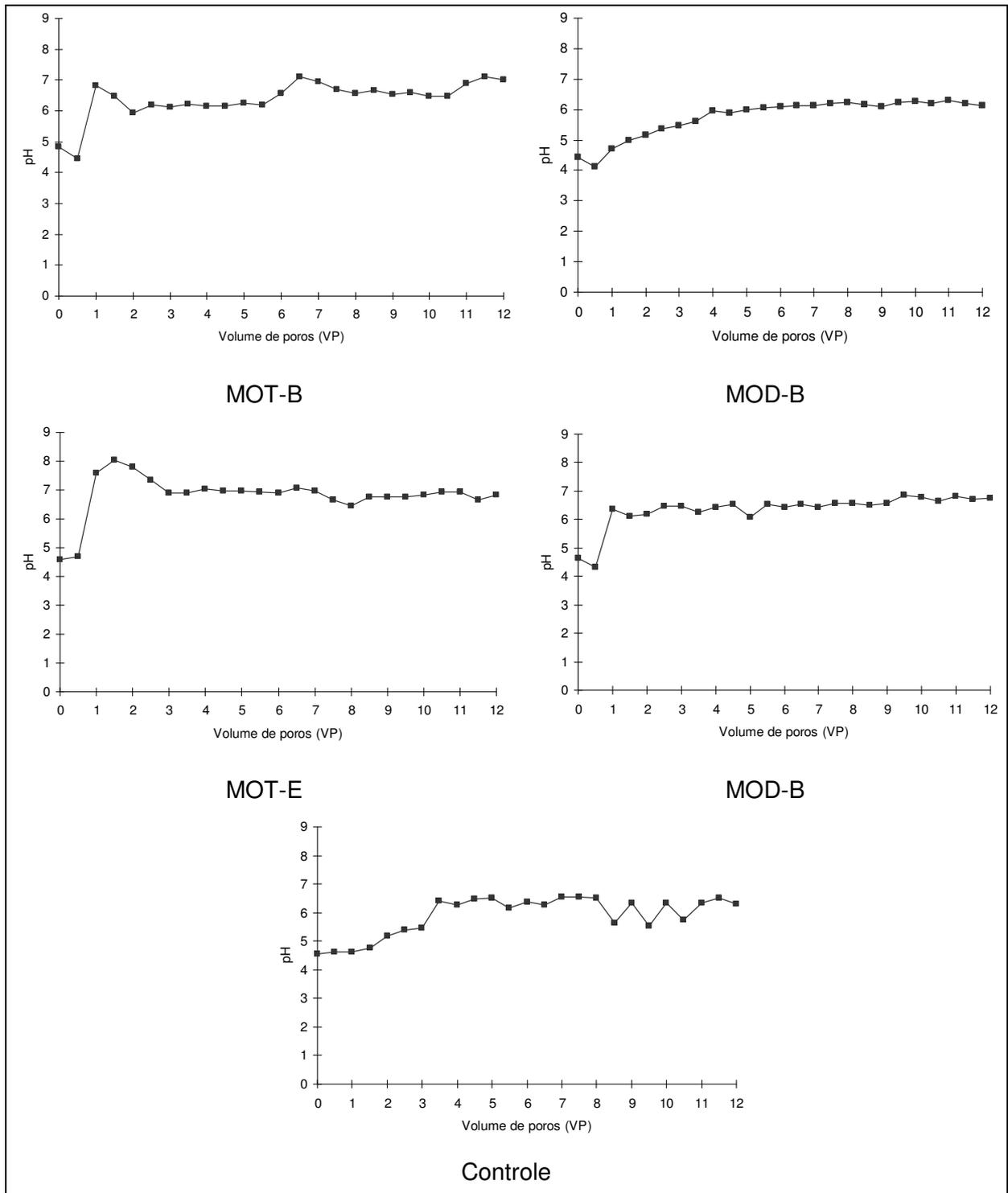


Figura 23 pH dos lixiviados do Controle, MOD-B, MOT-B, MOD-E e MOT-E.

Apesar do pH do solo não afetar o comportamento das cloroacetamidas (VAN RENSBURG e VAN DYK, 1986), observou-se correlação significativa e negativa entre pH e alaclor para MOD-B e Controle (Tabela 14). O comportamento do pH no tratamento Controle pode ser explicado por Pañuela e Barceló (1996) e Javaroni, Landgraf e Rezende (1999), em que os herbicidas pertencentes à classe das cloroacetanilidas são na sua maioria ácidos, conferindo às suas moléculas caráter aniônico e, conseqüentemente, repulsão frente

aos sítios sortivos do solo de carga negativa, característicos em solo tropical com minerais do tipo 1:1, como a caulinita (MEURER, 2000) e ricos em matéria orgânica (RIBEIRO et al., 2011). Muller, Magesan e Bolan (2007) afirmaram que a adição de matéria orgânica pela irrigação com efluente aumenta o conteúdo da MOD da solução do solo e também proporciona aumento do pH da solução do solo. Logo, a partir do aumento do pH, pesticidas ácidos sofrem ionização e tornam-se ânions devido à desprotonação de suas moléculas, resultando também na repulsão dos sítios sortivos do solo, facilitando a lixiviação e, conseqüentemente a diminuição do pH do lixiviado, visto que o pesticida tem caráter ácido. Este processo deve ter ocorrido em todos os tratamentos. No entanto, observando-se a caracterização das ARSs (Tabela 7) verifica-se que a MOD-B foi a que apresentou maior valor de pH (8,27), que explica a existência de significância apenas para este tratamento na correlação de Pearson. Martin Neto *et al.* (2007) afirmaram que as substâncias húmicas possuem carga variável e que os grupos carboxílicos e fenólicos dissociam-se gradualmente quando ocorre aumento do pH, levando à formação de cargas negativas no solo. Além disso, aumento do pH também proporciona a liberação de matéria orgânica nativa do solo na solução, resultando na diminuição da adsorção (ZHAOHAI et al., 2008). Esta correlação foi observada nos trabalhos de Sheng *et al.* (2005), Zeng *et al.* (2006), Li *et al.* (2007), Zhaohai *et al.* (2008) e van der Linden *et al.* (2009).

5.4 Resíduos dessorvíveis, extraíveis, ligados e dissipação de alaclor

Observa-se no balanço de alaclor na coluna de solo (Tabela 16) que a lixiviação foi mais acentuada em MOD do que em MOT, representando 88,50% e 90,98% do total aplicado para MOD-E e MOD-B, e 65,99% e 80,68%, para MOT-B e MOT-E, respectivamente. Estes resultados condizem com o critério de GUS que classifica o alaclor como pesticida lixiviável (GUSTAFSON, 1989). De acordo com Inoue *et al.* (2003), o alaclor é um pesticida lixiviável não somente pelo critério de GUS, mas também pelo critério adotado pela California Department of Food and Agriculture (CDFA) e pelo índice de Cohen, que consideram nesta classe herbicidas que apresentam Coeficiente de distribuição normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico do solo (K_{OC}) menor que 512 L kg⁻¹ e 300 L kg⁻¹ e meia-vida superior a 11 e 21 dias, respectivamente.

Tabela 16 Balanço de massa do alaclor na coluna de solo

Tratamento	Aplicado (mg)	Lixiviado ¹ (mg)	Resíduo dessorvível (mg)	Resíduo extraível ² (mg)	Resíduo ligado e dissipado (mg)
Controle	29,40	33,53	0,26	1,04	*
MOT-B	29,40	19,40	0,22	0,66	9,12
MOD-B	29,40	26,75	0,00	1,98	0,67
MOT-E	29,40	23,72	2,98	0,65	2,05
MOD-E	29,40	26,02	0,00	0,54	2,84

¹ Valor equivalente à estimativa obtida a partir da integração da área abaixo da curva de eluição até o sexto volume de poros. ² Somatório dos resultados dos quatro solventes utilizados para a extração dos resíduos extraíveis (acetoneitrila:água, acetoneitrila 1, acetoneitrila 2 e acetato de etila). * Não foi possível fechar o balanço para o Controle possivelmente em função do ajuste do método de integração da área do gráfico. Nota: porcentagem de recuperação do método: 95,90%.

O alaclor que permaneceu no solo após o ensaio de lixiviação nos tratamentos com MOD não foi removido pelo processo de dessorção, apenas pelo processo de extração com solventes orgânicos. Isso indica que a MOD interage com o alaclor e promove sua lixiviação. Constatou-se dessorção de alaclor nos tratamentos que receberam MOT, confirmando a hipótese que a fração não dissolvida da matéria orgânica forma agregados com as partículas do solo, promovendo bloqueio na condução dos macroporos, e, conseqüentemente, diminuindo a lixiviação da fração de alaclor passível de dessorção (OLIVEIRA et al., 2000; COX et al., 2001; STODDARD et al., 2005; FENOLL et al., 2011).

Os resíduos extraíveis foram observados em todos os tratamentos (Tabela 17), com destaque para MOD-B. Apesar do alaclor ter alta polaridade (COSTA et al., 2008), o resultado encontrado indica que a fração de alaclor presente no solo ligou-se à matéria orgânica, formando, possivelmente, um complexo mais apolar.

Tabela 17 Resíduos extraíveis em função dos solventes utilizados

Tratamento	Resíduo extraível (mg)	Acetoneitrila: Água (%)	Acetoneitrila 1 (%)	Acetoneitrila 2 (%)	Acetato de etila (%)
Controle	1,04	65,38	27,69	6,93	0,00
MOT-B	0,66	91,22	8,78	0,00	0,00
MOD-B	1,98	49,77	0,00	50,23	0,00
MOT-E	0,65	62,24	28,29	9,47	0,00
MOD-E	0,54	75,51	11,44	0,00	13,05

Em geral, os resíduos extraíveis foram identificados em maiores proporções na extração com a combinação acetoneitrila:água e apenas o tratamento MOD-E apresentou resíduos extraíveis por acetato de etila, indicando maior apolaridade do complexo alaclor-matéria orgânica do solo deste tratamento (Tabela 17).

Os resíduos ligados e alaclor dissipado (Tabela 16) foram maiores para os tratamentos MOT-B (31,02%), MOD-E (9,66%), MOT-E (6,97%) e MOD-B (2,28%). Solos que receberam a adição de dejetos têm sido apontados como responsáveis pela formação de resíduos ligados e/ou a dissipação de pesticidas (DOYLE, KAUFMANN e BURT, 1978; PRINTZ, BURAUUEL e FUHR, 1995, HOUOT, BARRIUSO e BERGHEAUD, 1998). De acordo com Barriuso, Benoit e Dubus (2008), o incremento de matéria orgânica no solo pode resultar em aumento de resíduos ligados, como ocorreu em MOT-B, sendo o tratamento com maior adição de COT ao solo (Tabela 7). Fenlon *et al.* (2011) destacaram que a matéria orgânica ou argila do solo induz à formação de resíduos ligados, proporcionando menor mobilidade do pesticida.

Segundo Muller, Megasan e Bolan (2007) e Fenoll *et al.* (2011), a formação de resíduos ligados ou a dissipação de pesticidas ocorrem em função da atividade microbiana potencializada pela aplicação de resíduos orgânicos. Além disso, não se pode descartar a possibilidade da remobilização dos resíduos ligados para a forma de resíduos extraíveis ou dessorvíveis, pois a irrigação com efluentes introduz muitos compostos orgânicos e inorgânicos no solo, que alteram as características químicas e aumentam o teor de matéria orgânica, induzindo a liberação de resíduos ligados (MULLER, MEGASAN e BOLAN, 2007).

A existência de resíduos ligados no solo implica na diminuição da biodisponibilidade do alaclor e no aumento da sua persistência no ambiente (LERCH *et al.*, 2009). Neste sentido, MOD-B é o tratamento que menos contribuiu para o processo poluidor do solo, porém, apresenta menor eficiência do ponto de vista agrônomo, em função de sua alta lixiviação.

Por outro lado, do ponto de vista toxicológico, MOT-B acarreta menor dano à biota do solo, por apresentar maior formação de resíduos ligados e dissipação de alaclor (GEVAO, SEMPLE e JONES, 2000).

5.5 Características dos extratos do fracionamento da matéria orgânica

Constatou-se que o método de identificação do alaclor na forma de resíduo ligado presente nas frações da matéria orgânica não permitiu detectar o alaclor por cromatografia líquida de alta eficiência. Este resultado pode estar associado à pequena quantidade de solo utilizada para esta quantificação (0,8 gramas), bem como à diluição ocorrida para que todas as etapas do fracionamento pudessem ser realizadas. Portanto, nas frações da matéria orgânica analisou-se apenas o teor de COT e obteve-se os espectros de infravermelho para o extrato ácido contendo Matéria orgânica de baixo peso molecular (MOBPM), extrato ácido contendo ácidos fúlvicos (AF) e extrato básico contendo ácidos húmicos (AH).

O fracionamento químico das substâncias húmicas revelou altos teores de COT no extrato ácido contendo MOBPM para todos os tratamentos, inclusive o Controle (Tabela 18). Visto que esta fração é composta por subprodutos da atividade microbiana, os resultados indicam intensa ciclagem de compostos mais facilmente decomponíveis, como proteínas, aminoácidos, carboidratos e ácidos orgânicos (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002; LANDGRAF, MESSIAS e REZENDE, 2005; MARTIN NETO et al., 2007; DICK et al., 2008). Arend (2010) observou teores de COT entre 1,63 e 3,48 g kg⁻¹ no extrato ácido contendo MOBPM para Neossolos, associando os baixos valores às baixas temperaturas da região. Potes *et al.* (2010) observaram que os teores de MOBPM em mata nativa foram de quatro a seis vezes superiores aos verificados sob pastagem, evidenciando a maior abundância destes compostos mais lábeis em solos sob mata, consequência da atividade microbiana mais intensa nesse ambiente (KALBITZ et al., 2000).

Tabela 18 Carbono orgânico total das frações da matéria orgânica oriundas dos resíduos ligados na coluna de solo

Tratamento	Carbono orgânico total			
	MOBPM (g)	AH (g)	AF (g)	Relação AH/AF
Controle	23,20 ± 1,31	1,37 ± 0,68	1,36 ± 0,06	1,01
MOT-B	21,30 ± 1,50	1,17 ± 0,32	1,56 ± 0,30	0,75
MOD-B	22,62 ± 0,95	1,20 ± 0,34	1,49 ± 0,09	0,80
MOT-E	22,26 ± 2,72	0,92 ± 0,07	1,31 ± 0,01	0,70
MOD-E	21,18 ± 1,84	0,92 ± 0,03	1,40 ± 0,03	0,65

MOBPM: Extrato ácido contendo matéria orgânica de baixo peso molecular; AH: Extrato básico contendo ácidos húmicos; AF: Extrato ácido contendo ácidos fúlvicos.

A relação de COT presente nos extratos contendo AH/AF indicou a predominância de AF para os tratamentos com ARS (Tabela 18). Miranda, Canellas e Nascimento (2007) explicaram que esta razão foi usada por Konova (1982) como indicador da qualidade do húmus, pois expressa o grau de evolução do processo de humificação da matéria orgânica. Segundo Canellas *et al.* (2002), em solos tropicais, normalmente, a razão AH/AF é inferior a 1 devido à menor intensidade do processo de humificação via condensação e síntese, atribuída à intensa mineralização dos resíduos, às restrições edáficas e ao baixo conteúdo de bases trocáveis. Guo e Chorover (1993) afirmaram que AF são frações hidrofóbicas e aromáticas da matéria orgânica, seletivamente retidos nas colunas de solo, que explica o comportamento da relação AH/AF (Tabela 18). Lee e Farmer (1989) explicaram que AF são conhecidos por serem menos efetivos em complexar pesticidas do que AH, o que justifica a baixa formação de resíduos ligados (Tabela 16).

Segundo Lima (2001a) e Dick *et al.* (2009), os pesticidas podem interagir com estruturas solúveis de baixa massa molecular, tais como substâncias não húmicas e AF, proporcionando o carreamento desses compostos para outros compartimentos do ambiente, como os lençóis freáticos e mananciais. Esta interação foi observada no teste de lixiviação para todos os tratamentos (Tabela 16). Lima (2001b) cita que a relativa alta solubilidade de AF em relação a AH deve-se à baixa massa molecular e maior quantidade de grupos funcionais, como carboxílicos, hidroxílicos e fenóis. Assim, o fracionamento químico da matéria orgânica presente nos solos, na presença dos resíduos ligados, comprovou a influência de AF no processo de lixiviação do alaclor, proveniente da matéria orgânica do solo e da ARS adicionada.

Leite *et al.* (2003) afirmaram que em florestas naturais, sem perturbação do solo, há maior polimerização de compostos húmicos, aumentando a proporção de AH em relação a AF. Esta afirmação explica a relação de 1,01 para o Controle, que não recebeu ARS. Sastre, Vicente e Lobo (1996) também observaram o mesmo comportamento, pois as relações AH/AF foram de 0,60, em solo Controle, para 0,31 em solo que recebeu 100 t ha⁻¹ de lodo de esgoto.

De acordo com Dick, Gomes e Rosinha (1998), a MOBPM corresponde a compostos hidrofílicos de baixo peso molecular solúveis em meio ácido que podem estar fracamente associados à fração mineral ou autoassociados por meio de pontes de cátions. Essa fração pode contemplar também a MOD, sendo constituída por exsudatos de raízes e produtos resultantes da decomposição da matéria orgânica do solo (KALBITZ *et al.*, 2000).

Os espectros de FTIR dos extratos ácidos contendo MOBPM (Figura 24) não apresentaram diferenças expressivas em relação às bandas dos grupos funcionais. A região em torno de 3000 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento C-H de compostos alifáticos e também aromáticos sobrepostos (LIMA *et al.*, 2004; FERREIRA, 2008; MARTINS, 2009; FIALHO *et al.*, 2010). Além disso, observa-se, pelo desvio acentuado da linha de base, iniciando aproximadamente em 3600 cm⁻¹, a presença de umidade no material (CZYCZA, 2009). A banda em 2400 cm⁻¹ pode ser atribuída ao CO₂ retido na amostra, resultante da decomposição da matéria orgânica. A região de 1630 cm⁻¹ possivelmente está associada a grupamentos carbonílicos (C=O), pois, em se tratando de matéria orgânica, podem ser oriundos de substâncias oxidadas e ácidos graxos, por exemplo (DIAS *et al.*, 2009; AREND, 2010; FIALHO *et al.*, 2010). Verifica-se, em 1400 cm⁻¹, banda acentuada nos tratamentos que receberam ARS. Esta banda pode ser atribuída a ânions carboxilatos (BENITES *et al.*, 1999; DICK *et al.*, 2000; GOMES, DICK e SOUZA, 2002; SILVA, 2010), que representam sítios superficiais negativos, importantes no processo de sorção (CRIST *et al.*, 1990). Doyle *et al.* (1999) explicaram que ânions carboxilatos são ligantes versáteis, pois cada oxigênio do carboxilato dispõe de dois pares de elétrons livres e várias possibilidades de coordenação. Gomes, Dick e Souza (2002) observaram nos espectros de FTIR de solo

tratado com peróxido de hidrogênio que as bandas correspondentes aos grupos carboxilatos desapareceram devido à remoção da matéria orgânica e que estes grupos contribuem para a CTC do solo. A faixa entre 1100 a 1000 cm^{-1} pode remeter à presença de estiramento C-O de carboidratos, polissacarídeos, possivelmente celulose ou hemicelulose residual ou ainda, impurezas de silicatos (FIALHO et al., 2010; MARTELLI, 2011).

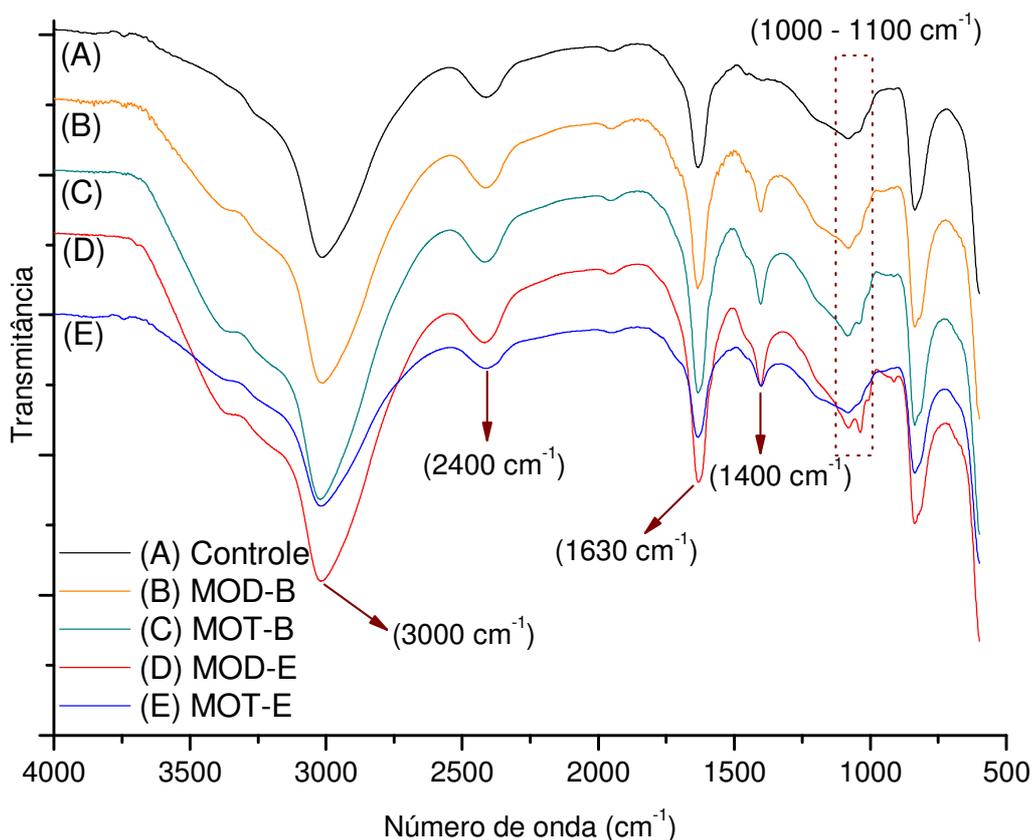


Figura 24 Espectros de FTIR do extrato contendo MOBPM extraído do solo das colunas após o ensaio de lixiviação.

Os espectros de FTIR dos extratos ácidos contendo AF (Figura 25) dos tratamentos com ARS e Controle não apresentaram diferenças expressivas em relação às bandas dos grupos funcionais. Em MOD-E, a região com alargamento entre 3600 a 2800 cm^{-1} pode ser atribuída à banda de OH associada à umidade da amostra (AREND, 2010, POTES et al., 2010). Para os demais tratamentos, a região próxima a 3000 cm^{-1} pode corresponder a estiramento C-H de compostos aromáticos e alifáticos sobrepostos, também observada por Potes *et al.* (2010). A região em 1630 cm^{-1} possivelmente representa grupos carbonílicos (C=O) referentes a amidas (CASTILHOS et al., 2008; DIAS et al., 2009; MARTINS, 2009).

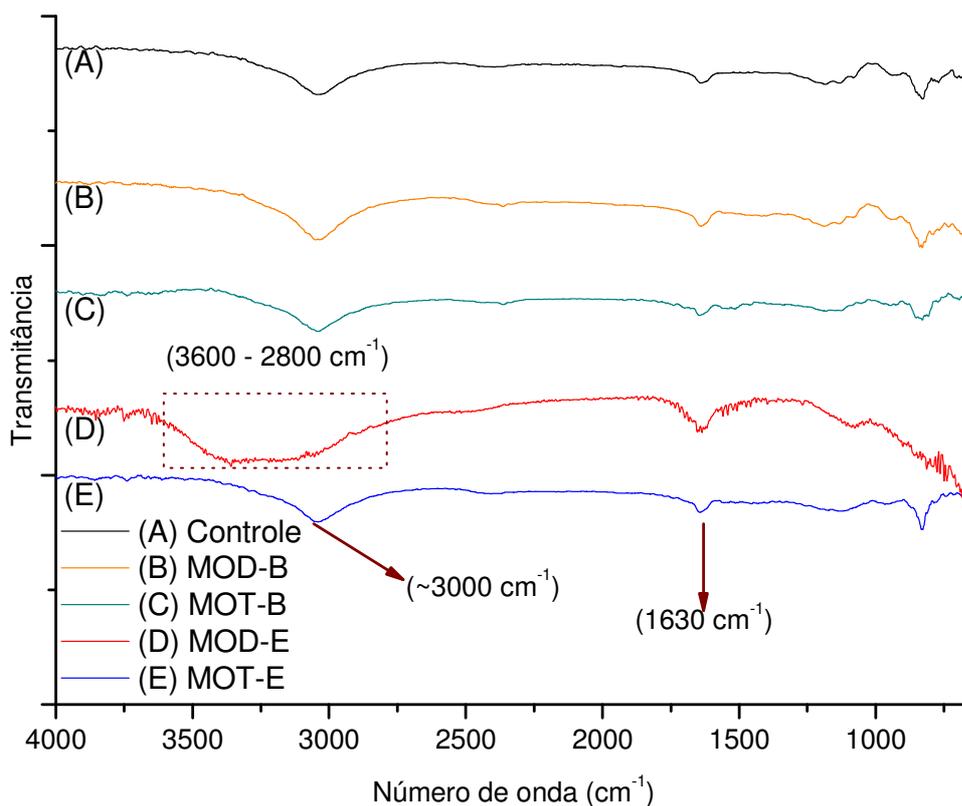


Figura 25 Espectros de FTIR dos extratos ácidos contendo os AF do solo após o ensaio de lixiviação.

De acordo com Zech *et al.* (1997), o AH representa a fração reativa mais estável da matéria orgânica humificada. Os espectros de FTIR dos extratos básicos contendo AH (Figura 26) dos tratamentos com ARS e Controle não apresentaram diferenças expressivas em relação às bandas dos grupos funcionais e, neste caso particular, com amostra líquida. Observa-se banda expressiva e alargada na região compreendida entre 3750 e 3000 cm^{-1} associada a grupamentos OH da água presente na amostra (AREND, 2010). Mesmo com esta expressiva banda, verifica-se a presença do sinal de carbonila (C=O), típico de AH. Dias *et al.* (2009) analisaram por FTIR o AH extraído de Latossolo sob efeito de doses de lodo de esgoto, solo de área de mata e solo adubado com NPK (mineral) e também observaram bandas próximas de 1710 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C=O de COOH, aldeídos e cetonas. Os espectros apresentaram pequena banda de absorção na região de 1630-1660 cm^{-1} , e os autores associaram a estiramento C=O de grupo amida, quinona e, ou, de bandas conjugadas de C=O de cetonas, não sendo identificadas diferenças nos espectros em todos os tratamentos.

Senesi *et al.* (1994) estudaram o efeito da variação da concentração sobre a adsorção de alaclor e concluíram que, em baixas concentrações, pontes de hidrogênio e processos de transferência de carga são os mecanismos mais importantes do processo de

retenção. Em altas concentrações, ligações hidrofóbicas entre as moléculas de alaclor e as partes alifáticas de AH parecem ser o mecanismo predominante.

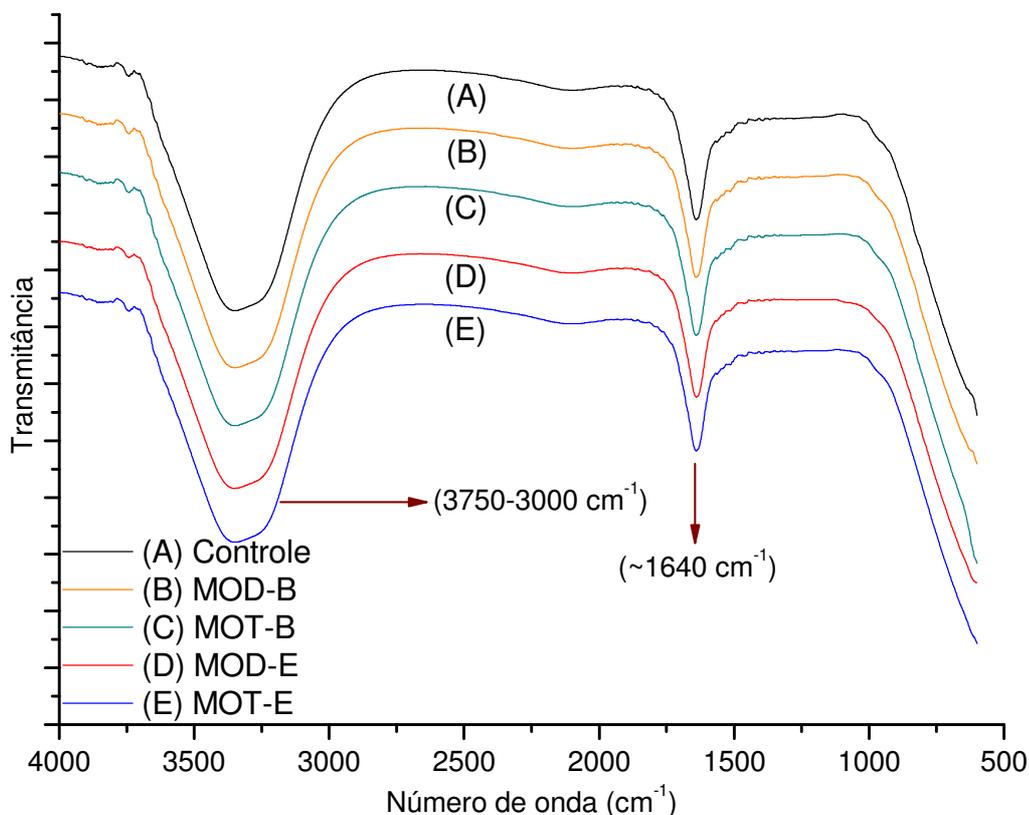


Figura 26 Espectros de FTIR dos extratos básicos contendo os AH do solo após o ensaio de lixiviação.

5.6 Discussão transversal

Os resultados apresentados demonstraram a interligação e coerência existente entre as etapas da pesquisa realizadas para verificar as hipóteses científicas. A fim de facilitar a visualização, atribuiu-se o número 1 para o maior valor observado e o número 5 para o menor valor dos principais parâmetros estudados (Tabela 19).

Observou-se estreita relação entre o ensaio de adsorção e dessorção com os comportamentos verificados nos ensaios de deslocamento miscível e parâmetros hidrodispersivos ajustados pelo modelo CDE de dois sítios de sorção. Comparando-se MOD com MOT (Tabela 19), a primeira destacou-se pela menor adsorção no solo e maior potencial de lixiviação, confirmando a hipótese científica de que a MOD favorece as perdas de alaclor por lixiviação, considerando sua interação com o pesticida e/ou a competição pelos sítios sortivos do solo (GRABER et al., 1995; CELIS, BARRIUSO e HOUOT, 1998; NELSON et al., 2000; HUANG e LEE, 2001; CESPEDES et al., 2002; LI, XING e TORELLO,

2005; SONG, CHEN e YANG, 2008; THEVENOT et al., 2008; JIANG et al., 2008). O número de Péclet apontou a diferença entre o Controle e os tratamentos com ARSs quanto à forma de transporte do alaclor: no Controle, o transporte decorreu do movimento térmico ocasionado pela colisão das moléculas no fluido e do gradiente de concentração, enquanto que nos tratamentos com ARSs, o deslocamento esteve associado ao escoamento da água. Esta constatação leva à confirmação da hipótese de que as ARSs interagem com o pesticida, favorecendo a lixiviação.

Tabela 19 Resumo dos resultados dos ensaios realizados, codificados, sendo 1 o maior e 5 o menor valor observado

Obs.	pH (a)	COT (a)	ST (b)	$k_{f(s)}$ (c)	$k_{d(s)}$ (d)	$k_{f(d)}$ (e)	H (f)	Lix (g)	D (h)	R (i)	kd (j)	Pe (k)	COT (l)	RD (m)	RE (n)	RL (o)	AF (p)
Controle	-	-	-	5	5	5	4	3	1	5	5	5	5	2	2	-	4
MOT-B	4	1	1	2	1	3	1	5	2	1	1	4	3	3	3	1	1
MOD-B	1	3	3	4	4	2	2	1	5	4	4	1	4	-	1	4	2
MOT-E	3	2	2	1	2	1	3	4	3	2	2	3	1	1	4	3	5
MOD-E	2	4	4	3	3	4	5	2	4	3	3	2	2	-	5	2	3

^(a) Valor de pH e carbono orgânico total referente à ARS; ^(b) ST - Sólidos totais das ARSs; ^(c) $k_{f(s)}$ - Coeficiente de adsorção; ^(d) $k_{d(s)}$ - coeficiente de distribuição resultante do ensaio de adsorção (método do equilíbrio); ^(e) $k_{f(d)}$ - Coeficiente de dessorção; ^(f) H - índice de histerese; ^(g) Lix. - pico de concentração de alaclor no ensaio de deslocamento miscível; ^(h) D - Coeficiente de dispersão hidrodinâmica; ⁽ⁱ⁾ R - Coeficiente de retardo; ^(j) kd - coeficiente de distribuição resultante do ensaio de deslocamento miscível; ^(k) Pe - Número de Péclet; ^(l) Pico de concentração de carbono orgânico total no lixiviado; ^(m) RD - Resíduos dessorvíveis; ⁽ⁿ⁾ RE - Resíduos extraíveis; ^(o) RL - Resíduos ligados/alaclor dissipado; ^(p) AF - carbono orgânico total presente nos extratos ácidos contendo ácidos fúlvicos.

No ensaio de sorção (Tabela 8) observou-se que os valores de $k_{f(d)}$ foram maiores que os valores de $k_{f(s)}$, indicando que a remoção do alaclor sorvido ao solo é baixa e que o processo de dessorção envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção. Resultado complementar a esta observação foi verificado na tentativa de extração dos resíduos dessorvíveis do solo após o ensaio de deslocamento miscível (Tabela 16), em que a dessorção foi baixa para todos os tratamentos, exceto MOT-E, que no ensaio de dessorção apresentou $k_{f(s)} > k_{f(d)}$.

Os valores de kd, obtidos pelo método do equilíbrio e do deslocamento miscível, apresentaram a mesma tendência (Tabela 19). Baixos valores de kd indicam que a maior parte do elemento presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível para o transporte (ANDERSON e CHRISTENSEN, 1988). Este comportamento foi observado para o Controle, MOD-B e MOD-E (Tabela 8, 11 e 19), resultando em maior lixiviação (Tabela 16 e 19). Isso indica que nos tratamentos com MOT a carga de sólidos presente nas ARSs exerce influência na dinâmica do pesticida no solo.

Quanto às características das ARSs utilizadas, os espectros de FTIR não indicaram diferenças significativas do ponto de vista de grupamentos químicos, mas foi possível observar algumas semelhanças entre as ARSs e o alaclor, explicando sua afinidade e maior potencial de lixiviação. Em termos de COT, pH e teor de sólidos, estas ARSs apresentaram comportamentos característicos, influenciando nos resultados de sorção, lixiviação e formação de resíduos ligados. A correlação de Pearson (Tabela 14) mostrou correlação positiva entre COT e alaclor para todos os tratamentos, evidenciando a afinidade do alaclor com as ARSs e também a ocupação dos sítios de sorção pelas ARSs, expulsando o alaclor do solo (COX et al., 2007; MAJUMDAR e SINGH, 2007). O pH e o alaclor tiveram correlação significativa e negativa em MOD-B. O pH desta ARS aumentou o pH do solo, proporcionou ionização do pesticida e repulsão frente aos sítios sortivos de carga negativa (MULLER, MAGESAN e BOLAN, 2007), explicando também a maior lixiviação do alaclor neste tratamento e valores menores de pH observados no lixiviado. Quanto ao teor de sólidos, MOT-B apresentou maior quantidade em relação a MOT-E (Tabela 7 e Tabela 19) e, por isso, proporcionou maior bloqueio na condução dos macroporos (OLIVEIRA et al., 2000; COX et al., 2001; STODDARD et al., 2005; FENOLL et al., 2011), resultando em menor lixiviação e maior formação de resíduos ligados.

No ensaio de sorção, o teste de comparação de retas apontou maior intensidade de adsorção do alaclor com MOT-B e MOD-B. Esta característica foi comprovada pela menor quantidade de resíduos passíveis de dessorção em relação aos resíduos extraíveis por solventes orgânicos. Também se observou maior ligação de MOD-B ao COT lixiviado em relação a MOT-E e Controle.

O fato da MOD-B ter apresentado menor quantidade de resíduo ligado condiz com os resultados de sorção e lixiviação, visto que este tratamento demonstrou menor potencial de adsorção e maior potencial de lixiviação em relação aos demais tratamentos com ARS (Tabela 19).

Observou-se que AF predominaram sobre AH (Tabela 18) e isto explica a pequena quantidade de resíduos ligados formados, pois AF são menos efetivos em complexar pesticidas, comparando-se a AH (LEE e FARMER, 1989). Os espectros de FTIR da MOBPM indicaram que as ARSs contribuíram com a adição de ânions carboxilatos ao solo, que explica a maior adsorção nos solos que receberam estes tratamentos em relação ao Controle (CRIST et al., 1990).

Na Tabela 19 pode-se observar que os dois extremos, em termos de pico de concentração de alaclor lixiviado, ocorreram em MOT-B e MOD-B. MOT-B, tendo apresentado maior teor de COT, sólidos totais, $k_{d(s)}$, H, R, kd e AF, resultou em menor lixiviação e maior formação de resíduos ligados ou alaclor dissipado. MOD-B, apresentou maior pH e número de Péclet e menor $k_{f(s)}$, $k_{d(s)}$, D, R, kd, COT no lixiviado e formação de resíduos ligados; por isso, apresentou maior lixiviação e formação de resíduos extraíveis.

6 CONCLUSÕES

Considerando as metodologias empregadas para o teste das hipóteses científicas deste trabalho e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A água residuária de suinocultura, independente do tratamento e forma, promoveu maior adsorção e dessorção do alaclor ao solo comparado ao Controle.
- A matéria orgânica dissolvida, com destaque para a tratada em biodigestor, promoveu maiores picos de concentração de alaclor lixiviado em relação ao Controle e à matéria orgânica total; o tipo de tratamento da água residuária de suinocultura exerceu influência na dinâmica de adsorção, dessorção, lixiviação e formação de resíduos dessorvíveis, extraíveis e ligados do alaclor no solo, sendo que a água residuária de suinocultura de biodigestor proporcionou os dois extremos: maior lixiviação, na forma dissolvida e menor lixiviação, na forma total; a matéria orgânica total contribuiu com o surgimento de novos sítios de sorção na coluna de solo e os sólidos presentes em sua composição bloquearam a passagem do pesticida, resultando em menores perdas de alaclor por lixiviação; a matéria orgânica dissolvida interagiu com o alaclor e/ou competiu com os sítios sortivos do solo, promovendo maiores perdas deste herbicida por lixiviação.
- A matéria orgânica dissolvida não apresentou resíduos dessorvíveis, apenas extraíveis, predominantemente em acetonitrila:água, que foi o solvente que mais extraiu resíduos dos tratamentos com matéria orgânica total e Controle.
- Não foi possível identificar a fração em que se localiza a maior concentração de alaclor na forma de resíduo ligado; a maior quantidade de carbono orgânico total esteve presente na matéria orgânica de baixo peso molecular, caracterizada, espectroscopicamente, pela presença de ânions carboxilatos, importantes no processo de sorção; os ácidos fúlvicos predominaram sobre os ácidos húmicos, explicando a maior afinidade do alaclor com as águas residuárias de suinocultura e o favorecimento da lixiviação em detrimento da formação de resíduos ligados.
- A espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier não permitiu a diferenciação entre as variações de tratamentos das águas residuárias de suinocultura, porém explicou a afinidade entre o pesticida e as águas residuárias.
- O teste de comparação de retas das curvas de eluição do alaclor mostrou, estatisticamente, comportamentos diferentes entre matéria orgânica dissolvida e total.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O reúso de água na agricultura é uma prática comum em regiões pautadas economicamente na agricultura e pecuária, como é o caso da suinocultura. No entanto, a aplicação destas águas residuárias de suinocultura nem sempre leva em consideração as necessidades das culturas, do solo, as condições do clima, relevo, a possibilidade de interação com os pesticidas aplicados na produção agrícola. Muitas vezes leva-se em consideração apenas a necessidade de dar um destino final aos dejetos tratados ou armazenados, continuamente gerados na propriedade.

O surgimento de novos produtos comerciais e princípios ativos de pesticidas, assim como o efeito sobre a estabilidade dos ecossistemas e a saúde das pessoas pelo contato direto durante a aplicação e/ou pelo contato indireto (consumo de água e alimentos), requerem o entendimento da dinâmica destas substâncias no ambiente frente à aplicação de água residuária de suinocultura ao solo.

Os métodos empregados para a avaliação da dinâmica do alaclor no solo foram satisfatórios, com exceção da quantificação do pesticida nas frações da matéria orgânica. Sugere-se que em estudos futuros a amostra seja concentrada antes da determinação do pesticida, de modo a apresentar concentração superior ao limite mínimo de detecção do método.

Embora alguns autores utilizem a matéria orgânica dissolvida como solução percolante para avaliar o efeito na dinâmica de pesticidas, a comparação com o efeito da matéria orgânica total seria difícil em função do teor de sólidos das águas residuárias nesta forma. Neste trabalho testou-se a passagem de matéria orgânica total proveniente de biodigestor como solução percolante. No entanto, houve entupimento da coluna e o teste foi inviabilizado logo no início. Assim, sugere-se que a metodologia realizada nesta pesquisa seja seguida em estudos que visem à compreensão do efeito da matéria orgânica total e dissolvida na dinâmica de pesticidas no solo, pois representa, em laboratório, a prática cotidiana do campo.

Neste trabalho, do ponto de vista agrônomo e ambiental, a matéria orgânica dissolvida de biodigestor teria menor contribuição para o controle efetivo de plantas daninhas e maior possibilidade de comprometer a qualidade das águas subterrâneas. Por outro lado, é o tratamento que menos contribui com o processo poluidor do solo. Embora a matéria orgânica total de biodigestor não tenha proporcionado a maior lixiviação do alaclor, caracterizou-se pela formação de resíduos ligados e dissipação de alaclor, comprometendo sua eficiência em termos agrônômicos.

REFERÊNCIAS

- ABHILASH, P. C.; SINGH, N. Influence of the application of sugarcane bagasse on lindane (C-HCH) mobility through soil column: Implication for biotreatment. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 18, p. 8961-8966, 2008.
- ABRANTES, N. PEREIRA, R.; GONÇALVES, F. Occurrence of pesticides in water, sediments, and fish tissues in a lake surrounded by agricultural lands: Concerning risks to humans and ecological receptors. **Water Air Soil Pollution**, Amsterdam, v. 212, n. 1-4, p. 77-88, 2010.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 1998. 1193 p.
- ANAMI, M. H.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK, M.; FRIGO, E. P. Lixiviação de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura tratada em sistema de lagoas. **Revista Irriga**, Botucatu, v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007.
- ANAMI, M. H.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK, M.; GOMES, S. D.; QUEIROZ, M. M. F. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 1, p. 75-80, 2008.
- ANASTASIA, E. M.; CHIRNSIDE, W. F.; RITTER, M. R. Biodegradation of aged residues of atrazine and alachlor in a mix-load site soil. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 41, n. 12, p. 2484-2492, 2009.
- ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H.; Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 15-22, 1988.
- ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L.; Sorção e dessorção do ametryn em argissolo Vermelho-amarelo e Latossolo Vermelho-amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n.1, p. 177-184, 2010.
- ANDREA, M. M. **Formação e biodisponibilidade de resíduos ligados de [¹⁴C]-lindano e [¹⁴C]-paration em dois solos brasileiros**. 1992. 130 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- ANDREOTTI, G.; HOU, L.; FREEMAN, L. E. B.; MAHAJAN, R.; KOUTROS, S.; COBLE, J.; LUBIN, J.; BLAIR, A.; HOPPIN, J. A.; ALAVANJA, M. Body mass index, agricultural pesticide use, and cancer incidence in the Agricultural Health Study cohort. **Cancer Causes Control**, Oxford, v. 21, n. 11, p. 1759-1775, 2010.
- ANGONESE, A. R.; CAMPOS, A. T.; ZACARKIM, C. E.; MATSUO, M. S.; CUNHA, F. Eficiência energética de sistema de produção de suínos com tratamento dos resíduos em biodigestor. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 3, p. 745-750, 2006.
- ANVISA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF: 2001. Resolução RE nº 155, de 19 de julho de 2001.

ARCHANGELO, E. R.; KARAN, D.; FERREIRA, F. A.; PRATES, H. T.; FERREIRA, L. R.; CARDOSO, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de dimethenamid em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 467-477, 2004.

AREND, K. **Substâncias húmicas e formas de cobre em solos de áreas de videira**. 2010. 115 f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

ARJUNAN, S. V.; MOHAN, S.; SUBRAMANIAN, B.; GOWDA, T. Synthesis, Fourier transform infrared and Raman spectra, assignments and analysis of *N*-(phenyl)- and *N*-(chloro substituted phenyl)-2,2-dichloroacetamides. **Spectrochimica Acta - Part A**, Kidlington, v. 60, n. 5, p. 1141–1159, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA PRODUTORA E EXPORTADORA DE CARNE SUÍNA (ABIPECS). **Relatório Anual 2010-2011**. Disponível em: <www.abipecs.com.br>. Acesso em: 07 jun. 2011.

AUST, M. O.; THIELE-BRUHN, S.; ECKHARDT, K. U.; LEINWEBER, P. Composition of organic matter in particle size fractionated pig slurry. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 100, n. 23, p. 5736-5743, 2009.

BARIZON, R. R. M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; PRATA, F.; TORNISIELO, V. L. Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 4, p. 615-623, 2006.

BARREIRO, C. G.; LORES, M.; CASAIS, M. C.; CELA, R. Optimization of alachlor solid-phase microextraction from water samples using experimental desing. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 896, n. 1, p. 373-379, 2000.

BARREK, S.; CREN-OLIVE, C.; WIEST, L.; BAUDOT, R.; ARNAUDGUILHEM, C.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC–FLD–MS/MS in surface waters. **Talanta**, Seattle, v. 79, n. 3, p. 712–722, 2009.

BARRIUSO, E.; BENOIT, P.; DUBUS, I. G. Formation of pesticide nonextractable (Bound) residues in soil: Magnitude, controlling factors and reversibility. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 42, n. 6, p. 1845-1854, 2008.

BARROS, F. M.; MARTINEZ, M. A.; NEVES, J. C. L.; MATOS, A. T.; SILVA, D. D. Características químicas do solo influenciadas pela adição de água residuária da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9 (Suplemento), n. 4, p. 47-51, 2005.

BARTON, C. D.; KARATHANASIS, A. D. Influence of soil colloids on the migration of atrazine and zinc through large soil monoliths. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 143, n. 1-4, p. 3-21, 2003.

BASKARAN, S.; BOLAN, N. S.; RAHMAN, A.; TILMAN, R. W. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. **Australian Journal Soil Research**, Collingwood, v. 34, n. 4, p. 609-622, 1996a.

BASKARAN, S.; BOLAN, N. S.; RAHMAN, A.; TILLMAN, R. W. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. **Journal of Pesticide Science**, Tokyo, v. 46, n. 4, p. 333-343, 1996b.

BAYO, J. D. F. F.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Assessment of three vermicomposts as organic amendments used to enhance diuron sorption in soils with low organic carbon content. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 60, n. 6, p. 935–944, 2009.

BEDOS, C.; CELLIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, G. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. **Agronomie**, Paris, v. 22, n.1, p. 21-33, 2002.

BEDOS, C.; GENERMONT, S.; LE CADRE, E.; CARCIA, L.; BARRIUSO, E.; CELLIER, P. Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, n. 22-23, p. 3630-3639, 2009.

BEESTMAN, G. B.; DEMING, J. M. Dissipation of acetanilide herbicides from soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 66, n. 2, p. 308-311, 1974.

BEIGEL, C.; PIETRO, L. D. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 5, p. 1077-1086, 1999.

BEJARANO, A. C.; DECHO, A. W.; CHANDLER, G. T. The role of various dissolved organic matter forms on chlorpyrifos bioavailability to the estuarine bivalve *Merccenaria mercenaria*. **Marine Environmental Research**, Barking, v. 60, n. 1, p. 111-130, 2005.

BELLI FILHO, P.; CASTILHOS JR.; A. B. de.; COSTA, R. H. R. da.; SOARES, S. R.; PERDOMO, C. C. Tecnologias para o tratamento de dejetos suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.5, n.1, p.166-170, 2001.

BENEDÍ, J. A.; REGALADO, C. M.; RITTER, A.; BOLADO, S. Characterization of solute transport through miscible displacement experiments. In: BENEDÍ, J. A.; CARPENA, R. M. (Eds.). **Soil-water-solute process characterization: an integrated approach**. USA: CRC press, 2005a. Cap. 11, p. 391-433.

BENEDÍ, J. A.; CARPENA, R. M.; VANCLOOSTER. M. Modeling as a tool for the characterization of soil water and chemical fate and transport. In: BENEDÍ, J. A.; CARPENA, R. M. (Eds.). **Soil-water-solute process characterization: an integrated approach**. USA: CRC press, 2005b. Cap. 3, p. 87-121.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 543-551, 1999.

BEN-HUR, M.; LETEY, J.; FARMER, W. J.; WILLIAMS, C. F.; NELSON, S. D. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 67, n. 4, p. 1140–1146, 2003.

BLEY JR.; C. J. **Manual de gestão ambiental na suinocultura**. Curitiba: SEMA/IAP/FUNPAR, 2004. 164 p.

BOUCHONNET, S.; KINANI, S.; SOUISSI, Y.; BOURCIER, S.; SABLIER, M.; ROCHE, P.; BOIREAU, V.; INGRAND, V. Investigation of the dissociation pathways of metolachlor, acetochlor and alachlor under electron ionization – application to the identification of ozonation products. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, Washington, v. 25, n.1, p. 93–103, 2011.

BOPARAI, H.; SHEA, P.; COMFORT, S.; SNOW, D. Dechlorinating chloroacetanilide herbicides by dithionite-treated aquifer sediment and surface soil. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 40, n. 9, p. 3043-3049, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF: MS; 2004. Portaria nº 380 518/2004.

BRICEÑO, G.; JORQUERA, M. A.; DEMANET, R.; MORA, M. L.; DURÁN, G.; PALMA, N.; Effect of cow slurry amendment on atrazine dissipation and bacterial community structure in an agricultural Andisol. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 14, p. 2833–2839, 2010.

BURTON, C. H.; TURNER, C. Anaerobic treatment options for animal manures. In: BURTON, C. H.; TURNER, C. (Eds). **Manure Management: Treatment Strategies for Sustainable Agriculture**. UK: Bedford, 2003. p. 273-320.

CABRERA, D.; PIÑEIRO, A. L.; ALBARRÁN, A.; PENA, D. Direct and residual effects on diuron behaviour and persistence following two-phase olive mill waste addition to soil: Field and laboratory experiments. **Geoderma**, Amsterdam, v. 157, n. 3-4, p. 133–141, 2010.

CAMERON, D. A.; KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. **Water Resource Research**, Washington, v. 13, n. 1, p. 183-188, 1977.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; RUMJANEK, V. M.; GURIDI, F.; OLIVARES, F. L.; SANTOS, G. A.; BRAZ-FILHO, R. Distribution of the humified fractions and characteristics of the humic acids of an ultisol under cultivation of Eucalyptus and sugar cane. **Terra Latinoamericana**, Chapingo, v. 20, n. 4, p. 371-381, 2002.

CAOVILLA, F. A.; SAMPAIO, S. C.; PEREIRA, J. O.; VILAS BOAS, M. A.; GOMES, B. M.; FIGUEIREDO, A. C. Lixiviação de nutrientes proveniente de águas residuárias em colunas de solo cultivado com soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, (suplemento), p.283-287, 2005.

CAOVILLA, F.; SAMPAIO, S. C.; SMANHOTTO, A.; NÓBREGA, L. H. O.; QUEIROZ, M. M. F.; GOMES, B. M. Características químicas de solo cultivado com soja e irrigado com água residuária da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 7, p. 692-697, 2010.

CARMO, A. I. do; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.7, p.698–704, 2010.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. vol 2. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 13, p. 131-160.

CASTANHO, G. de M. **Comportamento ambiental do polietilenoglicol em solos brasileiros**. 2009. 91f. Tese (Doutorado) - Centro de energia nuclear na agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

CASTILHOS, R. M. V.; DICK, D. P.; CASTILHOS, D. D.; MORSELLI, T. B. A. G.; COSTA, P. F. P. da.; CASAGRANDE, W. B.; ROSA, C. M. da. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. especial, p. 2669-2675, 2008.

- CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. Lavras: UFLA, 161 p.: il, 2005.
- CELIS, R.; BARRIUSO, C.; HOUOT, S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: Dissolved organic matter effects. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p. 1348-1356, 1998.
- CERETTA, C. A.; BAYER, C.; DICK, D. P.; MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L. A. Métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L. S. da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. de O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. Cap. 14, p. 201-208.
- CESPEDES, F. F.; PRADAS, E. G.; PEREZ, M. F.; SANCHEZ, M. V.; VICIANA, M. S.; AMATE, M. D. U. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 3, p. 880-888, 2002.
- CHAN, Y. L.; CHENG, J. S. Degradation and dissipation of herbicide butachlor in paddy fields. **Journal of Pesticide Science**, Tokyo, v. 4, n. 4, p. 431-438, 1977.
- CHEN, H. H. (Ed.). **Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. 530 p. (SSSA Book Series).
- CHEN, W.; WAGENET, R. J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, n. 2, p. 360-371, 1997.
- CHENG, X.; SHI, H.; ADAMS, C. D.; TIMMONS, T.; MA, Y. Simultaneous screening of herbicide degradation byproducts in water treatment plants using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 8, p. 4588-4593, 2010.
- CHOI, D. LEE, O.; YU, S.; JEONG, S. W. Gamma radiolysis of alachlor aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.184, n. 1-3, p. 308-312, 2010.
- CHRISTIANSEN, J. S.; THORSEN, M.; CLAUSEN, T.; HANSEN, S.; REFSGAARD, J. C. Modelling of macropore flow and transport processes at catchment scale. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 299, n. 1-2, p. 136-158, 2004.
- CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro River basin (Spain). **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 9, p. 1437-1443, 2006.
- CLAY, S. A.; CLAY, D. E. MOORMAN, T. B. Comparison of atrazine and alachlor sorption mineralization, and degradation potential in surface and aquifer sediments. **Pesticide Decontamination and Detoxification ACS Symposium Series**, Washington, v. 863, n. 15, p. 199-211, 2004.
- CLAY, S. A.; MOORMAN, T. B.; CLAY, D. E.; SHOLES, K. A. Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 5, p. 1348-1353, 1997.
- COLINA, L. A. P.; SOUZA, I. F. de; GUILERME, L. R. G.; BUENO FILHO, J. S. de S.; Persistência biológica de ametryn, diuron e oxyfluorfen no solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 980-987, set./out.; 2005.

CONTE, P.; ZENA, A.; PILIDIS, G.; PICCOLO, A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. **Environmental Pollution**, Barking, v. 112, n. 1, p. 27-31, 2001.

CORNEJO, J.; HERMISÍN, M. C.; CELIS, R.; COX, L. (Ed.). Methods to determine sorption of pesticides and other organic compounds. In: BENED, J. A.; CARPENA, R. M. (Comp.). **Soil – water – solute process characterization**. USA: Crc, 2005. Cap. 12, p. 435-463.

CORRÊA, M. M.; LIMA, L. A.; MARTINEZ, M. A.; RIGINATO, R. L. O.; SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfona de aldicarbe em colunas de solo. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 2, p. 217-221, 1999.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em Argissolo Vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 183-192, 2006.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 525-534, 2010.

COSTA, C. T.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M. Ensaio de Deslocamento de líquido miscível na determinação dos parâmetros hidrodispersivos de um solo Aluvial. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 11, n. 2, p. 111-122, 2006.

COSTA, L. L. F.; SANT`ANA, E. S.; SUCHARA, E. A.; BENATO, V. S.; CARASEK, E. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 79-83, 2008.

COUTRIS, C.; MERLINA, G.; SILVESTRE, J.; PINELLI, E.; ELGER, A. Can we predict community-wide effects of herbicides from toxicity tests on macrophyte species? **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 101, n. 1, p. 49–56, 2011.

COX, L.; CECCHI, A.; CELIS, R. HERMOSI, N, M. C.; KOSKINEN, W. C.; CORNEJO, J. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 6, p. 1688-1695, 2001.

COX, L.; VELARDE, P.; CABRERA, A.; HERMOSI`N, M. C.; CORNEJO, J. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, n. 3, p. 714-721, 2007.

CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; GUPTILL, P. W.; ESLINGER, J. M.; CRIST, D. R. Interaction of metals and protons with algae: Ion exchange in adsorption and metal displacement by proton. **Environmental Science & Technology**, Iowa, v. 24, n. 3, p. 337-342, 1990.

CRUZ, M. S. R.; BENITO, J. M. M.; ORDAX, J. M.; AZEJJEL, H.; MARTÍN, M. J. S. Influence of pine or oak wood on the degradation of alachlor and metalaxyl in soil. **Journal of Environmental Management**, Orlando, xxx, p. 1-5 (*in press*), 2010.

CRUZ, M. S. R.; ORDAX, J. M.; ARIENZO, M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.. Enhanced retention of linuron, alachlor and metalaxyl in sandy soil columns intercalated with wood barriers. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 1, p. 1415-1421, 2011.

CUNHA, M. L. F. **Determinação de resíduos de pesticidas em sedimentos dos principais rios do Pantanal mato-grossense por CG/EM**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saúde e Ambiente, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

CZYCZA, R. V. **Quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

DABIN, B. Methode de extractions et fractionnementdes matères humiques du sol. Application à quelques e tubes pédologiques et agronomiques dans lês sols hàpicaux. **Cahiers ORSTOM** - Serie Pédologie, Paris, v. 14, n. 4, p. 287-297, 1976.

DAILEY JR, O. D. Volatilization of alachlor from polymeric formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 22, p. 6742-6746, 2004.

DAL BOSCO, T. C.; SAMPAIO, S. C.; OPAZO, M. A. U.; GOMES S. D.; NÓBREGA, L. H. P. Aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja: cobre e zinco no material escoado e no solo. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 4, p. 699-709, 2008.

DENG, J.; JIANG, X.; HU, W.; HU, L. Quantifying hysteresis of atrazine desorption from a sandy loam soil. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 22, n. 12, p. 1923–1929, 2010.

DENG, L.; CHEN, Z.; MAHMOOD, Q. Improvement in post-treatment of digested swine wastewater. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 8, p. 3136-3145, 2008.

DIAS, B. de O.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W.; GUERREIRO, M. C.; BELIZÁRIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de Latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 885-894, 2009.

DICK, D. P.; GOMES, J. ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.

DICK, D. P.; GOMES, J.; BAYER, C.; BODMANN, B. Adsorção de ácidos húmicos em Latossolo Roxo natural e tratado com oxalato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 285-294, 2000.

DICK, D. P.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two Southern Brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 29-39, 2003.

DICK, D. P.; SILVA, L. B. da; INDA, A. V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do Sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 6, p. 2289-2296, 2008.

DICK D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da material orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. vol 2. Viçosa: Sbsc, 2009. Cap. 1, p. 2-55.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. **Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos**. Embrapa Suínos e Aves e Extensão. EMATER/RS, ano 10, agosto/2002. (Boletim Informativo de Pesquisa n. 14).

DOBBSS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da

camada superficial de Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 51-63, 2009.

DOBLINSKI, A. F.; SAMPAIO, S. C.; SILVA, V. R. DA, NÓBREGA, L. H.; GOMES, S. D.; DAL BOSCO, T.C. Nonpoint source pollution by swine farming wastewater in bean crop. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 1, p. 87-93, 2010.

DORADO, J.; LÓPEZ-FANDO, C.; ZANCADA, M. C.; ALMENDROS, G. Sorption-desorption of alachlor and linuron in a semiarid soil as influenced by organic matter properties after 16 years of periodic inputs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 13, p. 5359-5365, 2005.

DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L. S.; CARBO, L. VECCHIATO, A. B.; PINTO, A. A. Environmental behavior of metolachlor and diuron in a tropical soil in the Central Region of Brazil. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 197, n. 1-4, p. 175-183, 2009.

DOUSSET, S.; THÉVENOT, M.; SCHRACK, D.; GOUY, V.; CARLUER, N. Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). **Environmental Pollution**, Madison, v. 158, n. 7, p. 2446-2453, 2010.

DOYLE, A.; FELCMAN, J.; GAMBARDELLA, M. T. P.; TRISTÃO, M. L. B. Estrutura cristalina e molecular do Hexanato de Cobre(II) anidro: $Cu_2(O_2CC_5H_{11})_4$. In: Encontro da Sociedade Brasileira de Química regional Rio, 8, 1999, Rio de Janeiro, **Anais do**. Rio de Janeiro: UERJ, 1999. p. 80-81. Disponível em: <http://www.uff.br/sbqrio/ResumosEncontros/LIVRO%20RESUMO%201999.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2011.

DOYLE, R. C.; KAUFMANN, D. D.; BURT, G. W. Effect of dairy manure and sewage on 14C-pesticide degradation in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.26, n. 4, p. 987-989, 1978.

DRORI, Y.; AIZENSHTAT, Z.; CHEFETZ, B. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 69, n. 6, p. 1703-1710, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Europa, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

ENSZ A. P.; KNAPP, C. W.; GRAHAM, D. W. Influence of autochthonous dissolved organic carbon and nutrient limitation on alachlor biotransformation in aerobic aquatic systems. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 37, n. 18, p. 4157-4162, 2003.

FANG, F.; KANAN, S.; PATTERSON, H. H.; CRONAN, C. S. A spectrofluorimetric study of the binding of carbofuran, carbaryl and aldicarb with dissolved organic matter. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 373, n. 2, p. 139-151, 1998.

FAWCETT, R. S.; CHRISTENSEN, B. R.; TIERNEY, D. P. The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water: a review and analysis. **Journal of Soil and Water Conservation**, Ankeny, v. 49, n. 2, p. 126-135, 1994.

FELLER, C. Une méthode application aux de frectionnement granulométrique de la matière organique des sols, sols tropicaux, à textures grossièrs, très pauvres em humus. **Cahiers ORSTOM** - Serie Pédologie, Paris, v. 17, n. 4 p. 339-346, 1975.

FENLON, K. A.; ANDREOU, K.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. The extractability and mineralisation of cypermethrin aged in four UK soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 2, p. 187–192, 2011.

FENOLL, J.; RUIZ, E.; FLORES, P.; VELA, N.; HELLÍN, P.; NAVARRO, S. Use of farming and agro-industrial wastes as versatile barriers in reducing pesticide leaching through soil columns. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 187, n. 1-3, p. 206-212, 2011.

FERRARESI, T. M. **Espectroscopias de infravermelho próximo e médio na quantificação de atributos do solo, com ênfase na matéria orgânica e na biomassa microbiana**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FERREIRA, F. P. **Caracterização das substâncias húmicas extradidas do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de marismas da Espanha (Galícia e Valência)**. 2008. 125f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Escola superior de agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

FERREIRA, P. F.; GARCIA, G. de O.; MATOS, A. T. de; RUIZ, H. A.; BORGES JURNIOR, C. F. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária de café Conilon. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 28, n. 1, p. 2935, jan./mar.; 2006.

FIALHO, L. P.; SILVA, W. T. L. DA; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; MATÍN NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different redises by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 6, p. 1927-1934, 2010.

FIRMINO, L. E.; TUFFI SANTOR, L. D.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R.; TIBURCIO, R. A. S. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008.

FORTIN, J.; JURY, W. A.; ANDERSON, M. A. Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 24, n. 3, p. 247-267, 1997.

FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W.; STRECK T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 25, n. 3-4, p. 219-234, 1997.

FREIXO, A. A.; CANELLAS, L. P.; MACHADO, P. L. O. A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 445-453, 2002.

FRIEDLER, E.; LAHAV, O.; JIZHAKI, H.; LAHAV, T. Study of urban population attitudes towards various wastewater reuse options: Israel as a case study. **Journal of Environmental Management**, Orlando, v. 81, n. 4, p. 1-11, 2005.

GADAGBUI, B.; MAIER, A.; DOURSON, M.; PARKER, A.; WILLIS, A.; CHRISTOPHER, J. P.; HICKS, L.; RAMASAMY, S.; ROBERTS; S. M. Derived Reference Doses (RfDs) for the environmental degradates of the herbicides alachlor and acetochlor: Results of an

- independent expert panel deliberation. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, New York, v. 57, n. 2-3, p. 220–234, 2010.
- GAO, Y.; XIONG, W.; LING, W.; WANG, X.; LI, Q. Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 140, n. 1-2, p. 138–144, 2007.
- GARTNER, I. R.; GAMA, M. L. S. Avaliação multicriterial dos impactos ambientais da suinocultura no Distrito Federal: um estudo de caso. **Organizações rurais agroindustriais**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 148-161, 2005.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K. C.; Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, n. 8, v. 111, p. 3973–3993, 1960.
- GOMES, E. R. S.; SAMPAIO, S. C.; CORRÊA, M. M.; VILAS BOAS, M. A.; ALVES, L. F. A.; SOBRINHO, T. S. Movimento de nitrato proveniente de água residuária em colunas de solos. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 24, n. 3, p. 557-568, 2004.
- GOMES, J. DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 521-528, 2002.
- GONÇALVES, M. S. **Lixiviação, formação de resíduos ligados e biorremediação de atrazina em solo subtropical submetido à aplicação de água residuária de suinocultura**. 2010. 40 f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2010.
- GONZALEZ, J.; UKRAINCZYK, L. Transport of nicosulfuron in soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 1, p. 101-107, 1999.
- GOU, L.; BICKI, T. J.; FELSOT, A. S.; HINESLY, T. D. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, n. 1, p. 186-194, 1993.
- GRABER, E. R.; DROR, I.; BERCOVICH, F. C.; ROSNER, M. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 805-811, 2001.
- GRABER, E. R.; GERSTL, Z.; FISCHER, E.; MINGELGRIN, U. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, n. 6, p. 1513–1519, 1995.
- GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L. S. da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. de O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. Cap. 13, p. 185-199.
- GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L. S. da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. de O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. Cap. 3, p. 19-26.

- GUO, M.; CHOROVER, J. Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns. **Soil Science**, Philadelphia, v. 168, n.2, p. 108-118, 1993.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Oxford, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.
- HAMILTON, D. W.; FATHEPURE, B.; FULHAGE, C. D.; CLARKSON, W.; LALMAN, J. Treatment lagoons for animal agriculture. In: RICE, J. M.; CALDWELL, D. F.; HUMENIK, F. J. (Eds). **Animal agriculture and the environment: National Center for Manure & Animal waste management**. USA: American Society of Agriculture and Biological Engineers, 2006. p. 547-573.
- HAYWARD, S. J.; GOUIN, T.; WANIA, F. Levels and seasonal variability of pesticides in the rural atmosphere of southern Ontario. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 2, p. 1077-1084, 2010.
- HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A. V. de. Redução da carga poluente: Sistemas de tratamento. In: SEGANFREDO, M. A. (Ed.). **Gestão Ambiental na Suinocultura**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. Cap. 5, p. 121-148.
- HOUNTIN, J. A.; COUILLARD, D.; KARAM, A. Soil carbon, nitrogen and phosphorus contents in maize plots after 14 years of pig slurry applications. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 129, n. 2, p. 187-191, 1997.
- HOUNTIN, J. A.; KARAN, A.; COUILLARD, D.; CESCAS, M. P. Use of a fractionation procedure to assess the potential for P movement in a soil profile after 14 years of liquid pig manure fertilization. **Agriculture and Ecosystems Environment**, Charlottetown, v. 78, n. 1, p. 77-84, 2000.
- HOUOT, S.; BARRIUSO, E.; BERGHEAUD, V. Modification to atrazine degradation pathways in loamy soil after addition of organic amendments. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 30, n. 4, p. 2147-2157, 1998.
- HUANG, X.; LEE, L. S. Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 4, p. 1258-1265, 2001.
- ILANI, T.; SCHULZ, E.; CHEFETZ, B. Interactions of organic compounds with wastewater dissolved organic matter: role of hydrophobic fractions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, n. 2, p. 552-562, 2005.
- INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR.; R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v.21, n.2, p.313-323, 2003.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasília, 1990. 241p.
- JAPENGA, J.; HARMSSEN, K. Determination of mass balances and ionic balances in animal manure. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, Wageningen, v. 38, n. 3, p. 353-367, 1990.
- JAVARONI, R. de C. A.; LANDGRAF, M. D. REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

JIANG, L.; HUANG, J.; LIANG, L.; ZHENG, P. Y.; YANG, H. Mobility of prometryne in soil as affected by dissolved organic matter. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 24, p. 11933-11940, 2008.

JORDAN, G. L. **Environmental factors and soil relationships influencing the activity of acetanilide herbicides**. 1978. Ph.d. Thesis (Doutorado) - Department Of Agronomy, University Of Wisconsin, Madisons.

KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MICHALZIK, B.; MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. **Soil Science**, Philadelphia, v. 165, n. 4, p. 277-304, 2000.

KAUSHINK, A.; SHARMA, H. R.; JAIN, S.; DAWRA, J.; KAUSHIK, C. P. Pesticide pollution of River Ghaggar in Haryana, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 160, n. 1-4, p. 61-69. 2010.

KNAPP, C. W.; GRAHAM, D. V.; BERARDESCO, G.; DENAYELLES JR, F.; CUTAK, B. J.; LARIVE, C. K. Nutrient level, microbial activity, and alachlor transformation in aerobic aquatic systems. **Water Research**, Amsterdam, v. 37, n. 19, p. 4761-4769, 2003.

KONZEN, E. A.; ALVARENGA, R. A. **Manejo e utilização de dejetos animais: aspectos agronômicos e ambientais**. Sete Lagoas, EMBRAPA – CNPMS, 2005. (Circular Técnica 63).

KONZEN, E. A. Dejetos de suínos fermentados em biodigestores e seu impacto ambiental como insumo agrícola. In: Simpósio Goiano de Avicultura, 6.; e Simpósio Goiano de Suinocultura – AVESUI Centro-Oeste, 2.; 2005, Goiânia. **Anais...** Goiânia: CNPSA, 2005. p. 56-64.

KOOKANA, R. S.; AYLMOORE, L. A. G.; GERRITSE, R. G. Time- dependent sorption of pesticides during transport in soils. **Soil Science**, Philadelphia, v. 154, n. 3, p. 214-225, 1992.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. Cap. 3, p. 51-78.

KOSKINEN, W. C.; MULLA, D. J.; OLIVEIRA, R. S.; KHAKURAL, B. B; ROBERT, P. C. Spatial variability of herbicide sorption on soil. Terrestrial field dissipation studies: Purpose, design and interpretation. **ACE Symposium Series**, Oxford, v. 842, p. 88-101, 2003.

KRUEGER, E. L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R. S.; COTAS, J. R. Persistence and degradation of ¹⁴C-atrazine and ¹⁴C-deisopropylatrazine as effected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Oxford, v. 12, n. 11, p. 1959-1967, 1993.

KUROKI, V.; ALMEIDA, L. F.; NOVAES, A. P.; MAGNONI JR, L.; NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B.; SILVA, W. T. L. Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio visando aplicação como fertilizante agrícola. In: Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais: Uso dos Resíduos da Produção Animal como Fertilizante, 1, 2009, Florianópolis, **Anais do**. Florianópolis: UFSC, 2009. p. 452-457. CD-ROOM.

LAABS, V.; AMELUNG, W. Sorption and aging of corn and soybean pesticides in tropical soils of Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 18, p. 7184-7192, 2005.

- LAABS, V.; AMELUNG, W. PINTO A.; ZECH W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p 256-268, 2002.
- LANDGRAF, M. D.; MESSIAS, R. A.; REZENDE, M. O. O. **A importância ambiental da vermicompostagem**: vantagens e aplicações. 1. ed. São Carlos: Rima Editora, 2005. 106p.
- LANDRY, D.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, n. 6, p. 735-742, 2004.
- LANDRY, D.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, n. 10, p. 1736-1747, 2006.
- LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticidas. **Química Nova**, São Paulo, v. 2, n. 15, p. 161, 1992.
- LAVORENTI, A.; BURAUDEL, P.; WAIS, A.; FÜHR, F. Remobilization of residues in fulvic acids. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 33-44, jan./dez.; 1998.
- LAVORENTI, A.; PEIXOTO, M. de F da S. P.; BARAUDEL, P.; WAIS, A.; FÜHR, F. Comparação entre hidróxido de sódio e pirofosfato de sódio na extração e distribuição do resíduo ligado de ¹⁴C-atrazina, nas frações húmicas de dois solos. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 7, p. 77-88, jan./dez, 1997.
- LEE, D. Y.; FARMER, W. J. Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, n. 4, p. 468–474, 1989.
- LEITE, L. F. C.; MENDONÇA, E. S.; NEVES, J. C. L.; MACHADO, P. L. O. de; GALVÃO, J. C. C. Estoques totais de carbono orgânico e seus compartimentos em argissolo sob floresta e sob milho cultivado com adubação mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 5, p. 821-832, 2003.
- LERCH, T. Z.; DIGNAC, M. F.; NUNAN, N.; BARRIUSO, E.; MARIOTTI, A. Ageing processes and soil microbial community effects on the biodegradation of soil 13C-2,4-D non extractable residues. **Environmental Pollution**, Barking, v. 157, n. 11, p. 2985-2993, 2009.
- LI, J. H.; ZHOU, B. X.; SHAO, J. H.; YANG, Q. F.; LIU, Y. Q.; CAI, W. M. Influence of the presence of heavy metals and surface-active compounds on the sorption of bisphenol A to sediment. **Chemosphere**, Oxford, v.68, n. 7, p. 1298–1303, 2007.
- LI, K.; XING, B.; TORELLO, W. A. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. **Environmental Pollution**, Barking, v. 134, n. 2, p. 187-194, 2005.
- LIMA, E. A. R. de; SIQUEIRA, G. W.; LIMA, W. N.; MENDES, A. S. Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. **Geochimica Brasiliensis**, Ouro Preto, v. 18, n. 1, p. 46-53, 2004.
- LIMA, H. N. **Gênese, química e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental**. 2001. 176 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001a.

LIMA, J. P. de M. **Interacção de pesticidas da família dos carbamatos com ácidos fúlvicos**. 2001. 154f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2001b.

LOCKE, M. A.; ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N.; STEINRIEDE, W. Tillage management to mitigate herbicide loss in runoff under simulated rainfall conditions. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, n. 8, p. 1422-1428, 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOPEZA, A.; POLLICEA, A.; LONIGROB, A.; MASIC S.; PALESED, A. M.; CIRELLIE, G. L.; TOSCANOE, A.; PASSINOA, R. Agricultural wastewater reuse in southern Italy. **Desalination**, L`Aquila, v. 187, n. 1-3, p. 323-334, 2006.

LORIMOR, J.; FULHAGE, C.; ZHANG, R.; FUNK, T.; SHEFFIELD, R.; SHEPPARD, D. C.; NEWTON, G. L. Manure Management Strategies and Technologies. In: RICE, J. M.; CALDWELL, D. F.; HUMENIK, F. J. (Eds). **Animal agriculture and the environmental: National Center for Manure & Animal waste management**. USA: American Society of Agriculture and Biological Engineers, 2006. p. 409-434.

MAHMOODI, M. N.; ARAMI, M. Immobilized titania nanophotocatalysis: Degradation, modeling and toxicity reduction of agricultural pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, Porto, v. 506, n. 1, p. 155–159, 2010.

MAGGI, C. F.; FREITAS, C. L. F.; SAMPAIO, S. C.; DIETER, J. Lixiviação de nutrientes em solo cultivado com aplicação de água residuária de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 2, p. 170–177, 2011.

MAILLET-MEZERAY, J.; THIERRY, J. Bassin versant de la Fontaine du Theil - Produire et reconquérir la qualité de l'eau: actions et résultat sur la période 1998-2003. **Perspectives Agricoles**, Paris, v. 301, 2004.

MAJUMDAR, K.; SING, N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 66, n. 4, p. 630-637, 2007.

MARAQA, M. A. Effects of fundamental differences between batch and miscible displacement techniques on sorption distribution coefficient. **Environmental Geology**, Berlin, v. 41, n. 1-2, p. 219-228, 2001.

MARCATO, S. M.; LIMA, G. J. M. M. de. Efeito da restrição alimentar como redutor de poder poluente dos dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 3, p. 855-863, 2005.

MARCHESE, L. **Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto**. 2007. 81f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MARSCHNER, B. KALBITZ, K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, n. 3-4, p. 211-223, 2003.

MARTELLI, L. F de A. **Avaliação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica de solo sob a aplicação de efluente de esgoto tratado em biodigestor anaeróbio**. 2011. 119f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MARTIN NETO, L.; VAZ, C. M. P.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, W. T. L. Pesticidas: Mecanismos de reação no solo e técnicas não convencionais de análise. In: MARTIN NETO, Ladislau; VAZ, Carlos Manoel Pedro; CRESTANA, Silvio (Comp.). **Instrumentação avançada em ciência do solo**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. Cap. 6, p. 261-290.

MARTINS, B. H. **Estudos espectroscópios de matéria orgânica e ácidos húmicos de solos sob adição de efluente de esgoto tratado**. 2009. 119f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

McCARTHY, J. F.; ZACHARA, J. N. Subsurface transport of contaminants: mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 23, n. 5, p. 496-502, 1989.

McGECHAN, M. B. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 2: Trapping processes and soil pore geometry. **Biosystem Engineering**, Londres, v. 83, n. 4, p. 387-395, 2002.

MELO, R. F. de; FERREIRA, P. A.; MATOS, A. T. de; RUIZ, H. A.; OLIVEIRA, L. B. de. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes de água residuária de mandioca em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 2, p. 456-465, 2006.

MEURER E. J. **Fundamentos de química do solo**. 1. ed. Porto Alegre: Gênese, 2000, 174p.

MILFONT, M. L.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v.1, n. único, p.81-87, 2006.

MIRANDA, C do C.; CANELLAS, L. P.; NASCIMENTO, M. T. Caracterização da matéria orgânica do solo em fragmentos de mata atlântica e em plantios abandonados de eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 5. p. 905-916, 2007.

MIRANDA, J. H. de. **Modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado**. 2001. 95f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

MOHAMMAD, M.; ITOH, K.; SUYAMA, K. Effects of herbicides on *Lemna gibba* and recovery from damage after prolonged exposure. **Archives of environmental contamination and toxicology**, New York, v. 58, n. 3, p. 605–612, 2010.

MOREIRA, F.M. de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2002. 626 p.

MORI, H. F.; FAVARETTO, N.; PAULETTI, V.; DIECKOW, J.; SANTOS, W. L. dos. Perda de água, solo e fósforo com aplicação de dejetos líquidos bovino em latossolo sob plantio direto e com chuva simulada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 189-198, 2009.

MUELLER, T. C.; SHAW, D. R.; WITT, W. W. Relative dissipation of acetochlor, alachlor, metolachlor, and SAN 582 from three surface soils. **Weed Technology**, Champaign, v. 13, n. 2, p. 341-346, 1999.

MULLER, K.; MEGASAN, G. N.; BOLAN, N. S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 120, n. 2-4, p. 93-116, 2007.

MUÑOZ, I.; GÓMEZ-RAMOS, M. J.; AGÜERA, A.; GARCIA-REYES, J. F.; MOLINA-DÍAZ, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 28, n. 6, 2009.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Liberação de resíduos ligados de atrazina de solos por meio de esterilização por autoclavagem e radiação gama. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 4, p. 707-710, 1997.

NELSON, S. D.; LETEY, J.; FARMER, W. J.; WILLIAMS, C. F. Stability and mobility of napropamide complex with dissolved organic matter in soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 6, p. 1856-1862, 2000.

NIEDER, R.; BENBI, D. K.; ISERMANN, K. Soil Organic Matter Dynamics. In: BENBI, D. K.; NIEDER, R. (Eds). **Handbook of processes and modeling in the soil-plant system**. New York: Food Product Press, 2003. Cap. 13, p. 345-408.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: III Theoretical considerations. **Soil Science Society of American Proceeding**, Madison, v. 26, n. 1. p. 216-221, 1962.

NIELSEN, D. R.; VAN GENUCHTEN, M. T.; BIGGAR, J. W. Water flow and solute transport process in the unsaturated zone. **Water Resources Research**, Washington, v.22, n.9, p.89-108, 1986.

NORTOX. **Bula do alaclor.** Disponível em: <http://www.nortox.com.br/imagens/produtos/alaclor_bula.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2011.

NOVICK, N. J.; MUKHERJEE, R.; ALEXANDER, M. Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from groundwater aquifers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 34, n. 4, p. 721-725, 1986.

OLIVEIRA, E. M. M.; RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ALVAREZ, V. H. V.; BORGES JÚNIOR, J. C. F. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de fosfato, potássio e amônio em solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 2-3, p.196-203, 2004.

OLIVEIRA, R. A.; CAMPELO, P. L. G.; MATOS, A. T. MATINEZ, M. A. CECON, P. R. Influência da aplicação de águas residuárias de suinocultura na capacidade de infiltração de um solo podzólico vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 4, n. 2, p. 263-267, 2000.

OLIVEIRA, V. S. de; LIMA, J. M. de; CARVALHO, R. F. de. Sorção do inseticida tiametoxam em Latossolos sob efeito de fosfato e vinhaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p.1432-1435, 2009.

OLIVEIRA JR.; R. S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

OLIVEIRA JR.; R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. vol 2. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 15, p. 187-248.

- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIJ, J.; **Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry**. 1 ed.; Cruzda: Brooks, Cole Thonson Learning, 2001.579p.
- PAÑUELA, G. A.; BARCELÓ, D. Comparative degradation kinetics of alachlor in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis, studied by solid phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 754, n. 1-2, p. 187-195, 1996.
- PETER, C. J.; WEBER, J. B. Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. **Weed Science**, Puerto Rico, v. 33, n. 6, p. 874-881, 1985.
- PIGNATELLO, J. J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, Madison, v. 69, p. 1-73, 2000.
- PIÑEIRO, A. L.; CABRERA, D.; ALBARRÁN, A.; PENA, D. Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 2, p. 139–146, 2010.
- POTES, M. da L.; DICK, D. P.; DALMOLIN, R. S. D.; KNICKER, H.; ROSA, A. S. da. Matéria orgânica em neossolo de altitude: influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 1, p. 23-32, 2010.
- PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Escola superior de agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUDEL, P.; VEREECKEN, H. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a brazilian oxisol. **Vadose Zone Journal**, Madison, v. 2, n. 4, p. 728-738, 2003.
- PRINTZ, H.; BURAUDEL, P.; FUHR, F. Effect of organic amendment on degradation and formation of bound residues of Methabenzthiazuron in soil under constant climatic conditions. **Journal of Environmental Science and Health – part B**, New York, v. 30, n. 4, p. 435–456, 1995.
- PRIOR, M.; SMANHOTTO, A.; SAMPAIO, S. C.; NÓBREGA, L. H. P.; OPAZO, M. A. U.; DIETER, J. Acúmulo e percolação de fósforo no solo devido a aplicação de água residuária da suinocultura na cultura do milho (*Zea mays* L.). **Pesquisa Aplicada e Agrotecnologia**, Ponta Grossa, v. 2, n. 1, p. 89-96, 2009.
- PROCÓPIO, S. O.; SILVA, A. A.; PIRES, F. A. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 13-15, 2002.
- QADIR, M.; WICHELNS, D.; RASCHID-SALLY, L. P. G.; McCORNICK, P.; DRECHSEL, A.; BAHRI, P. S. The challenges of wastewater irrigation in developing countries. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 97, n. 4, p. 561-568, 2010.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.
- RAMWELL, C. T.; JOHNSON, P. C.; BOXALL, A. B. A.; RIMMER, D. A. Pesticide residues on the external surfaces of field-crop sprayers: environmental impact. **Pest Management Science**, Londres, v. 60, n. 4, p. 795-802, 2004.

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M. de; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C. de; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e Fósforo. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

RIJTEMA, P. E.; GROENENDIJK, P.; KROES, J. G. **Environmental impact of land use in rural regions: the development, validation and application of model tools for management and policy analysis**. Imperial College Press, Londres, v. 1, p. 89-131, 1999.

ROSSI, C. V. S.; ALVES, P. L. C. A.; MARQUES JÚNIOR, J. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ROCHA, G. C.; BORGER JR.; J. C. F. Transporte de solutos no solo. In: VAN LIER, Q. de J. (Editor). **Física do Solo**. 1.ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010. Cap.VI, p. 214-240.

RYU, C. S.; KIM, M. S.; KIM, B. W. Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilized on the glass tube in aqueous solution. **Chemosphere**, Oxford, v. 53, n. 7, p. 765-771, 2003.

SAMPAIO, S. S.; FIORI, M. G. S.; OPAZO, M. A. U.; NÓBREGA, L. H. P. Comportamento das formas de nitrogênio em solo cultivado com milho irrigado com água residuária da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 1, p. 138-149, 2010a.

SAMPAIO, S. C.; CAOVILO, F. A.; OPAZO, M. A. U.; NÓBREGA, L. H. P.; SUSZEK, M.; SMANHOTTO, A. Lixiviação de íons em colunas de solo deformado e indeformado. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 1, p. 150-159, 2010b.

SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water research**, Amsterdam, v. 44, n. 6, p. 1809–1818, 2010.

SANTOS, M. A. A. dos; SCHMIDT, V.; BITENCOURT, V. C.; MAROSO, M. T. D. Esterqueiras: avaliação físico-química e microbiológica do dejetos suíno armazenado. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p. 537-543, 2007.

SANTOS, J. S. dos; LIMA, V. L. A. de; BORGES JÚNIOR, J. C. F.; SILVA, L. V. B. D.; AZEVEDO, C. A. V. de. Mobilidade de solutos em colunas de solo com água residuária doméstica e de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 11, p. 1226–1233, 2010.

SASTRE, I.; VICENTE, M. A.; LOBO, M. C. Influence of the application of sewage sludge on soil microbial activity. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 57, n. 1, p. 19-23, 1996.

SCHIAVO, J. A.; CANELLAS, L. P.; MARTINS, M. A. Revegetação de cava de extração de argila com *Acácia mangium*. I – Atributos químicos do solo, ácidos fúlvicos e húmicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 5, p. 1153-1162, 2007.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. 327p.

SCHWAB, A.; SPLICHAL, P.; BANKS, M. Persistence of atrazine and alachlor in ground water aquifers and soil. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 171, n. 1-4, p. 203-235, 2006a.

SCHWAB, A.; SPLICHAL, P.; BANKS, M. Adsorption of atrazine and alachlor to aquifer material and soil. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 177, n. 1-4, p. 119-134, 2006b.

SENESI, N.; BRUNETTI, G.; LA CAVA, P.; MIANO, M. T. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and non-amended soils. **Soil Science**, Philadelphia, v.157, n.3, p.176-184, 1994.

SETHI, R. K.; CHOPRA, S. L. Adsorption degradation and leaching of alachlor in some soils. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, Singhamau, v. 23, n. 2, p. 184-194, 1975.

SHACKELFORD, C. D. Critical concepts for column testing. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, San Diego, v. 120, n. 10, p. 1804-1828, 1994.

SHENG, G. Y.; YANG, Y. N.; HUANG, M. S.; YANG, K. Influence of pH on pesticides sorption by soil containing wheat residue derived char. **Environmental Pollution**, Barking, v. 134, n. 3, p. 457-463, 2005.

SI, Y.; ZHANG, J.; WANG, S.; ZHANG, L.; ZHOU, D. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. **Geoderma**, Amsterdam, v. 130, n. 1-2, p. 66-76, 2006.

SIGUA, G. C.; ADJEI, M.; RECHCIGL, J. Cumulative and residual effects of repeated sewage sludge applications: forage productivity and soil quality implications in south Florida, USA. **Environmental Science and Pollution Research International**, Heidelberg, v. 12, n. 2, p. 80-88, 2005.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, F. R. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Eds). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007, p. 189-248.

SILVA, F. de A.; LOURENCETTI, C.; DORES, E. F. G. de C. Influence of temperature, soil humidity and soil depth on the persistence of diuron and endosulfan sulfate in a tropical soil. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1457-1463, 2010.

SILVA, L. L. da. **Síntese, caracterização e estudo da aplicabilidade dos complexos entre ligantes carbonílicos e lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy) como traçadores**. 2010. 158f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SILVA, M. P. da; VIEIRA, E. M. Degradation of alachlor herbicide by gamma radiation from cobalt-60 in aqueous and alcohol solution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 281, n. 3, p. 323-327, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490p.

SINGH, N. Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. **Pest Management Science**, Londres, v. 64, n. 10, p. 1057-1062, 2008.

SINGH, N. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, n. 1, p. 233-237, 2009.

SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 342-384.

SONG, N. H.; CHEN, L.; YANG, H. Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, n. 1-2, p. 344-352, 2008.

SOPEÑA, F.; CABRERA, A.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 20, p. 8200-8205, 2007.

SOPEÑA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Formulation affecting alachlor efficacy and persistence in sandy soils. **Pest Management Science**, Londres, v. 65, n. 7, p. 761-768, 2009.

SOUZA, C. F.; LUCAS JUNIOR, J.; FERREIRA, W. P. M. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos sob efeito de três temperaturas e dois níveis de agitação do substrato: Considerações sobre a partida. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 25, n. 2, p. 530-539. mai./ago.; 2005.

SOUZA, E. L. C.; FOLONI, L. L.; MANTOVANI, E. C.; TEIXEIRA FILHO, J. Comportamento do tebutiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 1, 2008.

SMANHOTTO, A.; SOUSA, A. P.; SAMPAIO, S. S.; NÓBREGA, L. H. P.; PRIOR, P. Cobre e zinco no material percolado e no solo com a aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 347-357, 2010.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2. ed. USA: Academic Press, 2003. 352 p.

SPAWN, R. L.; HOAGLAND, K. D.; SIEGFRIED, B. D. Effects of alachlor on an algal community from a Midwestern agricultural stream. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 16, n. 4, p. 785-793, 1997.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.

STODDARD, C. S.; GROVE, J. H.; COYNE, M. S.; THOM, W. O. Fertilizer, tillage, and dairy manure contributions to nitrate and herbicide leaching. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, n. 4, p. 1354-1362, 2005.

STRECK, T. Agrochemicals. In: BENBI, D. K.; NIEDER, R. (Eds). **Handbook of processes and modeling in the soil-plant system**. New York: Food Product Press, 2003. Cap. 19, p. 627- 654.

SUN, K.; GAO, B.; ZHANG, Z.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; XING, B. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. **Environmental Pollution**, Madison, v. 158, n. 12, p. 3520-3526, 2010.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. (Boletim Técnico, 5). 2.ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.

THEVENOT, M.; DOUSSET, S.; ROUSSEAU, S.; ANDREUX, F. Influence of organic amendments on diuron leaching through an acidic and a calcareous vineyard soil using undisturbed. **Environmental Pollution**, Barking, v. 153, n. 1, p. 148-156, 2008.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimentos de contaminantes no solo. In: Simpósio Nacional sobre o uso da água na agricultura, 2, 2006, Passo Fundo. **Anais do**. Passo Fundo: UPF, 2006. 1 CD-ROOM.

THOMSEN, M.; LASSEN, P.; DOBEL, S.; HANSEN, P. E.; CARLSEN, L. MOGENSEN, B. B. Characterization of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. **Chemosphere**, Oxford, v. 49, n. 10, p. 1327-1337, 2002.

TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W. J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 8, p. 3320-3325, 1997.

TOZE, S. Reuse of effluent water-benefits and risks. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 80, n. 5, p. 147-159, 2006.

US EPA. 2004. **Guidelines for Water Reuse**: EPA/625/R-04/108. Disponível em: <<http://epa.gov/nrmrl/pubs/625r04108/625r04108.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2010.

VALOCCHI, A.J. Describing the transporte of ion-exchanging contaminants using an effective Kd approach. **Water Resources Research**, Washington, v.20, n. 4, p. 499-503, 1984.

VAN DER LINDEN, A. M. A.; TIKTAK, A.; BOESTEN, J. J. T. I.; LEIJNSE, A. Influence of pH-dependent sorption and transformation on simulated pesticide leaching. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 10, p. 3415-3420, 2009.

VAN GENHCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 40, n. 3, p. 473-480, 1976.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WAGENET, R. J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, n. 5, p. 1303-1310, 1989.

VAN RENSBURG, E.; VAN DYK, L. P. The persistence in soil and phytotoxicity on dry beans of alachlor and metolachlor as effected by climatic factors. **South Africa Journal of Plant and Soil**, Pretoria, v. 3, n. 3, p. 95-98, 1986.

VECCHIA, A. V.; GILLIOM, R. J.; SULLIVAN, D. J.; LORENZ, D. L.; MARTIN, J. D. Trends in concentrations and use of agricultural herbicides for corn belt rivers, 1996-2006. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 43, n. 24, p. 9096-9102, 2009.

VERDEJO, T. S.; UNDA BEYTIA, T.; NIR, S.; VILLAVERDE, J.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Environmentally friendly formulations of alachlor and atrazine: Preparation, characterization, and reduced leaching. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 21, p. 10192-10199, 2008.

VIDAL, R. A.; FLACK, N. G. Inibidores da polimerização da tubulina. In: VIDAL, R. A.; MEROTO JUNIOR, A. (Ed.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Evangraf, 2001. p.131-137.

VIVIAN, R.; QUEIROZ, M. E. L. R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A. A.; REIS, M. R.; CARNEIRO, P. M.; SILVIA, A. A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 111-124, 2007.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**, Amsterdam, v. 41, n. 18, p. 4164-4176, 2007.

WEBER, J. B.; PETER, C. J. Adsorption, bioactivity and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor and metolachlor. **Weed Science**, Washington, v. 30, n. 1, p. 14-20, 1982.

WILSON, A. G. E.; THAKE, D. C.; HEYDENS, W. E.; BREWSTER, D.; HOTZ, K. J. Mode of action of thyreoid tumor formation in the male Long-Evans rat administered high doses of alachlor. **Toxicological Science**, Orlando, v. 33, n. 1, p. 16-23, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. 2005. **Water sanitation and health**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/wastewater/en/>. Acesso em: 06 jan. 2010.

XUE, S. K.; CHEN, S.; SELIM, H. M. Modeling alachlor transport in saturated soils from no-til and conventional tillage systems. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 5, p. 1300-1307, 1997.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIAN, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, n. 1-4, p. 117-161, 1997.

ZENG, G. M.; ZHANG, C.; HUANG, G. H.; YU, J.; WANG, Q.; LI, J. B. Adsorption behavior of bisphenol A on sediment in Xiangjiang River, central-south China. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, n. 9, p. 1490–1499, 2006.

ZHAOHAI, S.; LI, M.; QIMING, X.; YIJUN Y.; HUI, L.; HONGXIA, Y. Effects of dissolved organic matter from sewage sludge on sorption of tetrabromobisphenol A by soils. **Journal of Environmental Sciences**, Mansoura, v. 20, n. 9, p. 1075-1081, 2008.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1-3, p. 121–126, 2010.

ZHU, H.; SELIM, H. M. Hysteretic behaviour of metolachlor adsorption-desorption in soils. **Soil Science**, Philadelphia, v. 165, n. 8, p. 632-645, 2000.